



**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA EQUINOCCIAL**

**FACULTAD DE CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**

**CARRERA DE TECNOLOGÍA DE PETRÓLEOS**

**TEMA: “DESCRIPCIÓN Y EVALUACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE  
DIESEL PREMIUM MEDIANTE EL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN  
(HDS) EN LA REFINERÍA ESTATAL DE ESMERALDAS”**

**TESIS PREVIA A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE TECNÓLOGO EN  
PETRÓLEOS**

**AUTOR: LUIS FERNANDO ACOSTA PADILLA**

**DIRECTOR DE TESIS: ING. FAUSTO RAMOS AGUIRRE**

**QUITO- ECUADOR**

**ABRIL - 2011**

## **DECLARATORIA**

*Del contenido del presente trabajo se responsabiliza el señor Luis Fernando Acosta Padilla.*

---

**Luis Fernando Acosta Padilla**

**C.I. 1721688255**

Quito, 31 de Marzo de 2011

Señor Ing.  
Jorge Viteri M. M.Sc. MBA  
Decano de la Facultad de Ciencias de la Ingeniería  
Universidad Tecnológica Equinoccial  
Presente

Señor Decano:

Por medio de la presente informo a Ud. Que la Tesis titulada "**DESCRIPCIÓN Y EVALUACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE DIESEL PREMIUM MEDIANTE EL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN (HDS) EN LA REFINERÍA ESTATAL DE ESMERALDAS**" realizada por el Sr. **Luís Fernando Acosta Padilla**, previo a la obtención del título de **Tecnólogo de Petróleos**, ha sido concluida bajo mi dirección y tutoría.

El Sr. Decano dispondrá el trámite correspondiente para la calificación y defensa.

Atentamente,



Ing. Fausto Ramos Aguirre  
Director de la Tesis



## INSTITUTO DE ESTUDIOS DEL PETROLEO REE

### CERTIFICA:

Que el señor LUIS FERNANDO ACOSTA PADILLA, estudiante de la UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA EQUINOCCIAL, quien asistió a esta platea industrial ha concluido la compilación de la información para la realización de su tesis de grado de la carrera de Tecnología en Petróleos cuyo tema es:

"DESCRIPCIÓN Y EVALUACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE DIESEL PREMIUM MEDIANTE EL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN (HDS) EN LA REFINERÍA ESTATAL DE ESMERALDAS".

El interesado puede hacer uso de la presente como estime conveniente.

Lcdo. Eduardo Quiñónez B.  
ADMINISTRADOR IEP ESMERALDAS



Esmeraldas, Noviembre 29 del 2010

## **AGRADECIMIENTO**

Ante todo a Dios por darme salud e iluminarme durante el transcurso de mi carrera, a las personas que estuvieron a mi lado en los buenos y malos momentos, a la Universidad Tecnológica Equinoccial, al ingeniero Fausto Ramos por su guía en este proyecto de tesis, a todas las personas que formaron parte de mi vida en su momento gracias.

## **DEDICATORIA**

Quiero dedicar con todo mi corazón a mis padres que estuvieron apoyándome y guiándome por el camino correcto durante todas las etapas de mi vida, a mis hermanos a quienes quiero mucho, a mi sobrino Isaac Alexander y en especial a Nicolás Acosta Suarez mi hijo quien se ha convertido en el pilar de mi vida, a todos ellos les dedico esta tesis que es un paso muy importante en mi vida.

## ÍNDICE GENERAL

DECLARATORIA.....	III
CERTIFICACIÓN DEL DIRECTOR DE TESIS.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
CERTIFICACIÓN DE LA EMPRESA .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
AGRADECIMIENTO.....	VI
DEDICATORIA .....	VII
ÍNDICE GENERAL.....	VIII
ÍNDICE DE CONTENIDO.....	IX
ÍNDICE DE TABLAS .....	XV
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XVI
ÍNDICE DE ANEXOS.....	XVIII
RESUMEN.....	XX
SUMMARY .....	XXII

# ÍNDICE DE CONTENIDO

## CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Planteamiento del problema.....	1
1.2 Formulación y sistematización del problema.....	2
1.2.1 Formulación.....	2
1.2.2 Sistematización del problema.....	2
1.3 Objetivos.....	2
1.3.1 Objetivo general.....	2
1.3.2 Objetivos específicos.....	3
1.4 Justificación.....	3
1.5 Hipótesis.....	3
1.6 Aspectos metodológicos.....	4
1.7 Variables.....	4
1.7.1 Variable independiente.....	4
1.7.2 Variables dependientes.....	4
1.7.3 Variables intervinientes.....	4
1.8 Técnicas metodológicas.....	4
1.8.1 Revisión de literatura pertinente al tema.....	5
1.8.2 Visita a la Refinería Estatal de Esmeraldas.....	5
1.8.3 Revisión de análisis y pruebas realizadas al Diesel.....	5



## CAPÍTULO II

2 DESCRIPCIÓN Y EVALUACIÓN DE LA UNIDA HIDRODESULFURADORA DE DIESEL (HDS). .....	6
2.1 Descripción de las instalaciones de la Refinería Estatal de Esmeraldas REE .6	
2.2 Unidad catalíticas 3 .....	6
2.3 Datos generales de la REE .....	7
2.3.1 Localización:.....	7
2.3.2 Tipo y capacidad .....	7
2.3.3 Almacenamiento de materias primas y productos en la REE .....	8
2.3.4 Capacidad y días de operación de la planta .....	8
2.4 ¿Qué es la hidrodesulfuración HDS? .....	8
2.5 Proceso. ....	10
2.5.1 Sección de reacción.....	11
2.5.2 Sección de separación. ....	12
2.6 Reacción principal del proceso. ....	13
2.7 Equipos empleados en el proceso de hidrodesulfuración (HDS). ....	14
2.7.1 Equipo mayor.....	14
2.7.1.1 Reactor .....	15
2.7.1.2 Catalizador .....	18
2.7.1.2.1 Tipo de catalizadores utilizados en hidropcesos .....	19
2.7.1.2.2 Formas de los catalizadores.....	19
2.7.1.2.3 Tipo de carga de los catalizadores .....	20
2.7.1.2.3.1 Carga tradicional con bolsa.....	20
2.7.1.2.3.2 Dense loading.....	20

2.7.1.2.4 Activación del catalizador .....	20
2.7.1.2.5 Desactivación del catalizador.....	21
2.7.1.2.6 Regeneración de catalizador.....	22
2.7.1.3 Separador.....	22
2.7.1.4 Horno.....	24
2.7.1.5 Despojador.....	27
2.7.1.6 Secador.....	29
2.7.2 Equipo auxiliar.....	30
2.7.2.1 Compresor.....	31
2.7.2.2 Bomba.....	32
2.7.2.3 Intercambiadores de calor.....	33
2.7.2.4 Tuberías y accesorios.....	34
2.7.2.5 Tanques de almacenamiento de gasoleo.....	34

### CAPÍTULO III

3. ANÁLISIS, PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DE LA CARGA PROCEDENTE DE DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA, DEL DIESEL PREMIUM Y RESIDUOS OBTENIDO EN LA UNIDAD DE HIDRODESULFURACIÓN (HDS) EN LA REE.....	36
3.1 Análisis de la carga.....	36
3.2 Tratamiento del crudo decantación y desalado .....	38
3.3 Destilación atmosférica.....	39
3.4 Diesel.....	41
3.5 Diesel Premium.....	43
3.6 Propiedades físicas del Diesel.....	45

3.6.1 Densidad y viscosidad.....	45
3.6.2 Curva de destilación.....	46
3.6.3 Comportamiento a baja temperatura.....	47
3.7 Propiedades químicas del diesel.....	48
3.7.1 Índice de cetano.....	48
3.7.2 Azufre.....	49
3.7.3 Aromáticos.....	51
3.7.4 Lubricidad.....	52
3.8 Principales consumidores de diesel.....	52
3.9 Materias primas para diesel desulfurado.....	52
3.9.1 Hidrógeno.....	52
3.9.1.1 Propiedades físicas del hidrógeno electrolítico.....	54
3.9.1.2 Identificación de los peligros.....	54
3.10 Sulfuro de hidrógeno H <sub>2</sub> S.....	54
3.11 Principales sustancias contaminantes producidas por la combustión del Diesel.....	55
3.11.1 Óxidos de nitrógeno (NO <sub>x</sub> ).....	56
3.11.2 Hidrocarburos (HC).....	57
3.11.3 Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH).....	57
3.11.4 Monóxido de carbono (CO).....	57
3.11.5 Dióxido de azufre (SO <sub>2</sub> ).....	58
3.11.6 Material particulado (PM).....	59
3.12 Productos del proceso HDS.....	59
3.13 Tratamiento de los subproductos de la unidad (HDS).....	60

3.13.1 Unidad de tratamiento de gas combustible U y U1.....	60
3.13.2 Unidad para tratamiento de aguas amargas Z y Z1.....	61
3.13.3 Unidades de recuperación de azufre S y S1 .....	62
3.13.3.1 Reacción básica del proceso CLAUS .....	63

## CAPÍTULO IV

4 ANÁLISIS Y SOLUCIONES PARA EVITAR LA CONTAMINACIÓN AMBIENTAL POR MEDIO DE MEJORAS AL DIESEL PREMIUM APLICANDO EL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN (HDS), MEDIDAS Y NORMATIVA.....	66
4.1 Factores que afectan a la Hidrodesulfuración.....	66
4.2 Propuestas para la mejora del Diesel Premium.....	68
4.2.1 Mejoras en catalizadores.....	69
4.2.2 Medidas a tomar por las ciudades.....	69
Problemas:.....	69
4.3 Normativa.....	70
4.3.1 Normativa nacional e internacional aplicada al diesel premium. ....	70
4.3.2 Worldwide Fuel Charter.....	70
4.3.3 Norma técnica ecuatoriana INEN 1 489:99 cuarta revisión.....	71
4.3.4 Ensayo para determinar el contenido de azufre, vasado en la norma ASTM D-4294.....	72
4.4 Logros normativos a nivel local.....	75
4.5 Legislación ambiental relevante.....	76
4.5.1 Ordenanza 213 del Distrito Metropolitano de Quito.....	76

4.5.1.1 Del control de la calidad de los combustibles de uso vehicular en el distrito metropolitano y la regulación de su comercialización (ordenanza 213).....	76
4.5.1.1.1 Sección I ordenanza 213 .....	76
Ámbito de aplicación .....	76
4.5.1.1.2 Sección II ordenanza 213.....	77
Marco institucional.....	77
4.5.1.1.3 Sección III ordenanza 213.....	78
Control de la calidad .....	78
4.5.1.1.4 Sección IV ordenanza 213 .....	78
De las infracciones y sanciones.....	78
4.5.1.1.5 Sección V ordenanza 213.....	80
Recuperación de costos .....	80

## CAPÍTULO V

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	81
5.1 Conclusiones .....	81
5.2 Recomendaciones.....	85
Nomenclaturas.....	87
Glosario .....	88
Bibliografía general.....	95

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Equipo mayor con su respectivo material de construcción.....	15
Tabla 2.2 Variables operacionales de un reactor usado en Hidrodesulfuración (HDS).	16
Tabla 2.3 Variables operacionales del horno usado en la unidad HDS en la REE .....	26
Tabla 2.4 Condiciones de operación del despojador usado en el proceso Hidrodesulfuración (HDS) .....	28
Tabla 2.5 Equipos auxiliares y materiales de construcción usados en la unidad (HDS)	31
Tabla 3.1 Pruebas realizadas al crudo proveniente del centro de facilidades de producción (CPF) (30-11-2010).....	37
Tabla 3.2 Especificaciones que debe cumplir el Diesel para cumplir con las especificaciones de uso según World Wide Fuel Charter .....	42
Tabla 3.3 Análisis de laboratorio realizado a una muestra de diesel Premium en la REE . ....	44
Tabla 3.4 Comparación de propiedades entre Diesel carga y Diesel Premium. ....	45
Tabla 3.5 Especificaciones actuales para el azufre obtenido en la REE .....	51
Tabla 3.6 Características del oxígeno .....	54
Tabla 3.7 Rangos típicos de materiales tóxicos, presentes en las emisiones del motor pesado de diesel.....	56

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Ubicación de la Refinería Estatal de Esmeraldas. ....	7
Figura 2.2 Formas químicas de presencia de azufre en moléculas de hidrocarburos. ....	9
Figura 2.3 Diagrama de la unidad Hidrodesulfuradora de diesel (HDS).....	10
Figura 2.4 Pasos por los que debe pasar el petróleo para la obtención de Diesel Premium.....	11
Figura 2.5 Proceso de Hidrodesulfuración (HDS). ....	13
Figura 2.6 Principal reacción en la Hidrodesulfuración (HDS).....	14
Figura 2.7 Esquema de un reactor para Hidrodesulfuración (HDS). ....	17
Figura 2.8 Micrografías obtenidas de catalizadores antes de reacción de HDS, obtenidas a 3000 magnificaciones.....	19
Figura 2.9. Formas de catalizadores usados en hidro-procesos .....	20
Figura 2.10 Separador usado en la Refinería Estatal de Esmeraldas .....	23
Figura 2.11 Esquema de un separador de tres flujos.....	24
Figura 2.12 Hornos de la planta Hidrodesulfuradora (HDS) en la REE.....	25
Figura 2.13 Esquema de un horno de cabina usado para calentar derivados de petróleo .....	27
Figura 2.14 Despojador usado en la REE para el proceso (HDS) .....	29
Figura 2.15 Secador usado en la REE.....	30
Figura 2.16 Bombas usadas en la REE .....	32
Figura 2.17 Intercambiadores de calor usados en la REE.....	33
Figura 2.18 Esquema de un intercambiador de calor en su interior.....	34
Figura 2.19 Tanque usado para el almacenamiento de diesel Premium en la REE.....	35
Figura 3.1 Clasificación de los crudos por contenido de azufre .....	36

Figura 3.2 Desalador electroestático REE .....	39
Figura 3.3 Proceso de destilación atmosférica REE .....	40
Figura 3.4 Azufre obtenido de los diferentes procesos en la REE.....	50
Figura 3.5 Presionamiento y recirculación; Gas incoloro, de bajo peso molecular.....	53
Figura 3.6 Molécula de ácido sulfhídrico .....	55
Figura 3.7 Unidad para y tratamiento de gas combustible U y U1.....	61
Figura 3.8 Unidad para tratamiento de aguas amargas Z Y Z1. ....	62
Figura 3.9 Unidades de recuperación de azufre S Y S1.....	63
Figura. 3.10 Proceso Claus usado en la REE.....	64
Figura. 4.1 Espectrómetro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXRF) para análisis del azufre en productos de petróleo.....	75



## ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1. Toma muestra de la unidad HDS. ....	97
ANEXO 2. Esquema de refinación de la REE antes de la ampliación de 1997. ....	97
ANEXO 3. Esquema de refinación de la REE después de la ampliación de 1997, ya implementado el proceso HDS.....	98
ANEXO 4. Chimenea del proceso Hidrodesulfuración (HDS). ....	99
ANEXO 5. Planta HDS en la Refinería Estatal de Esmeraldas. ....	100
ANEXO 6. Incinerador planta de azufre en la Refinería Estatal de Esmeraldas .....	101
ANEXO 7. Paletizadora de azufre elemental en la Refinería Estatal de Esmeraldas ...	102
ANEXO 8. Análisis de crudo obtenido en el oriente ecuatoriano por Agip Oil Del Ecuador.....	103
ANEXO 9. Análisis de calidad para diesel N°2 de bajo contenido de Azufre en la REE... ..	104
ANEXO 10. Norma ASTM D 4292 – 03: Método de prueba estándar para azufre en petróleo y productos derivados del petróleo con energía-dispersiva por espectrometría de fluorescencia de rayos x .....	105
ANEXO 11. Norma NTE INEN 1489:99 Productos derivados del petróleo Diesel requisitos.....	110
ANEXO 12. Vista general de la unidad de crudo .....	115
ANEXO 13. Bombas de Carga de la Unidad de Crudo C_P1 .....	115
ANEXO 14. Desaladoras C_V10 y C_V11 .....	116
ANEXO 15. Horno de precalentamiento C-H1 .....	116
ANEXO 16. Torre de crudo C-V1. ....	117
ANEXO 17. Despojadora C-V3 (Corte Diesel).....	117

ANEXO 18. Despojadora C-V4.....	118
ANEXO 19. Debutanizadora. ....	118
ANEXO 20. Unidad de Hidrodesulfuración de Diesel HDS. ....	119
ANEXO 20.1 Unidad de Hidrodesulfuración de Diesel HDS. ....	120
ANEXO 21. Unidad de tratamiento de aguas amargas Z2. ....	121
ANEXO 22. Unidad de tratamiento de aguas amargas Z1. ....	122
ANEXO 23. Unidad de tratamiento de gas combustible U... ..	123
ANEXO 24. Unidad recuperadora de azufre S. ....	124
ANEXO 25. Unidad recuperadora de azufre. ....	125
ANEXO 26. Unidad de Hidrodesulfuración de Diesel HDT. ....	126

## **RESUMEN**

Durante la segunda ampliación de la REE en 1997 se planteó como objetivo principal adaptar la refinería para el procesamiento de crudos pesados, aumento de la capacidad de refinación a 110000 barriles por día (BPD), eliminar aditivos como el tetraetilo de plomo (TEL) en gasolinas y como tema primordial para esta tesis mejorar la calidad del Diesel.

La REE está ubicada en la ciudad de Esmeraldas y es operada por PETROINDUSTRIAL filial de PETROECUADOR.

La unidad de Hidrodesulfuración tiene la función de disminuir el contenido de azufre del diesel obtenido en las unidades de destilación atmosférica el cual contiene sobre los 7000 ppm de azufre luego de este proceso se obtiene el denominado “Diesel Premium” el cual contiene 500 ppm de azufre. Y así cumplir con la norma NTE INEN 1489 para diesel y la ordenanza 0213 del DMQ.

El presente trabajo ha sido desarrollado en los siguientes capítulos.

En el capítulo 1 se menciona una breve introducción a la importancia de la reducción del contenido de azufre por medio del proceso Hidrodesulfuración de Diesel (HDS) para cumplir con los severos estándares y normas ambientales de la actualidad, se plantea la problemática, los objetivos a cumplir, hipótesis y la metodología del desarrollo del presente trabajo.

En el segundo capítulo se describe la unidad hidrodesulfuradora de diesel, las instalaciones de la REE, y datos generales de la planta junto con el proceso de hidrodesulfuración que consiste en la eliminación de azufre en las moléculas del combustible como impureza oleofílica, por la reacción con hidrógeno gaseoso a alta presión; esta reacción es acelerada por medio de un catalizador. Esta unidad se divide

en una sección de reacción en la cual la corriente de alimentación de diesel impuro llega a un reactor, en donde se mezcla con una corriente de hidrógeno, y por último la sección de separación que es donde se separa el azufre como H<sub>2</sub>S, diesel Premium y otros sub-productos.

En el tercer capítulo se realiza un análisis del Diesel Premium obtenido en la unidad de hidrodesulfuración (HDS) en la REE y se mencionan las principales características físicas y químicas de este producto, también se mencionan otros procesos como son: tratamiento de aguas amargas Z Y Z1 y unidades de recuperación de azufre S y S1 que es por donde pasan los residuos de la unidad hidrodesulfuración (HDS) para cumplir con normas y especificaciones ambientales.

En el capítulo IV se dan las respectivas especificaciones, normas y análisis a los que debe ser sometido el diesel Premium para cumplir con los estándares de calidad y ambientales en el país realizando una prueba de contenido de azufre que determine la efectividad y eficiencia de la unidad hidrodesulfuración (HDS) con una muestra tomada del producto final de la misma.

Por último, se llega a las conclusiones y se dan las respectivas recomendaciones basadas en la investigación y análisis.

## SUMMARY

During the second extension of the REE in 1997 are outlined as main objective to adapt the refinery to process heavy oil, increased refining capacity to 110,000 barrels per day (BPD), to remove additives such as tetraethyl lead (TEL) in gasoline and as primordial theme for this thesis improve the quality of diesel.

The REE is located in the city of Esmeraldas and operated by PETROINDUSTRIAL subsidiary of PETROECUADOR.

Hydrodesulfurization unit serves to lower the sulfur content of diesel obtained from atmospheric distillation units which contains about 7000 ppm of sulfur after this it produces the so-called "Premium Diesel" which contains 500 ppm sulfur. And to comply with the NTE standard for diesel INEN 1489 and Ordinance 0213 of the DMQ. This work has been developed in subsequent chapters.

Chapter 1 is a brief introduction to the importance of reducing the sulfur content through the process of Diesel Hydrodesulfurization (HDS) to meet the stringent standards and environmental standards of today, there is the problem, objectives meet, assumptions and methodology of development of this work.

In the second chapter describes the unit desulphuring of diesel, the facilities of the REE, and general information about the plant along with the hydrodesulfurization process that involves the removal of sulfur in the fuel molecules as impurity oleophilic, by reaction with High pressure gaseous hydrogen, this reaction is aceleradapor means of a catalyst. This unit is divided into a reaction section in which the feed stream of impure diesel reaches a reactor, where it is mixed with a stream of hydrogen, and finally the separation section is where you separate the sulfur as H<sub>2</sub>S, premium diesel and other by-products.

In the third chapter provides an analysis of Premium Diesel unit obtained in hydrodesulfurization (HDS) in the REE and are the principal physical and chemical characteristics of this product, also referred to other processes such as: bitter water treatment Z and Z1, sulfur recovery units S and S1 that is where the waste pass Hydrodesulfurization (HDS) unit to meet environmental standards and specifications.

Chapter IV provides the relevant specifications, standards and analysis they must be subjected Premium diesel to meet environmental quality standards in the country by a sulfur content test to determine the effectiveness and efficiency of the unit HDS with a sample of the final product of it.

Finally, we reach conclusions and give recommendations based on the respective research and analysis.

# CAPÍTULO I

## **CAPÍTULO I**

### **1. INTRODUCCIÓN**

Ecuador en la actualidad, tiene exigencias ambientales más severas que las de años atrás debido a los crecientes problemas de contaminación ambiental, por lo tanto se exigen acciones inmediatas para disminuir las emisiones de sustancias nocivas producidas Por los motores de combustión interna que utilizan gasolinas y diesel como combustible, para eso se ha estudiado mejoras a los procesos de hidrotratamiento catalítico de diferentes fracciones del petróleo. Estas mejoras a los procesos de hidrotratamiento catalítico actuales, consisten en utilizar nuevos catalizadores con formulaciones diferentes a los que se han usado anteriormente, a base de níquel-molibdeno sobre alúmina.

Más adelante, sabremos en qué consiste la hidrosulfuración, que es una hidropurificación que se aplica al gasóleo (Diesel), para reducir la concentración de azufre, precursor de contaminantes del medio ambiente. Esto es de gran importancia debido a que al mezclarse el azufre, el nitrógeno, compuestos aromáticos, etc., con el vapor de agua y el aire existente en la atmósfera se producen las precipitaciones ácidas, compuestas fundamentalmente por agua y ácidos sulfúrico y clorhídrico. De esto se derivan los objetivos de este trabajo.

#### **1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

Antes de la implementación de la Hidrosulfuradora (HDS) la contaminación por la concentración de impurezas de azufre en el Diesel era muy alta, la importación de un diesel de mayor calidad implicaba un gran gasto económico para el país y el uso del



diesel producido causaba un gran impacto ambiental y esto no le permitía cumplir con las diferentes especificaciones ambientales.

## **1.2 FORMULACIÓN Y SISTEMATIZACIÓN DEL PROBLEMA**

### **1.2.1 FORMULACIÓN**

El funcionamiento óptimo de la hidrodesulfuradora (HDS) permitirá reducir la contaminación por emanaciones de azufre y obtener un diesel Premium que cumpla con las exigencias y especificaciones ambientales.

### **1.2.2 SISTEMATIZACIÓN DEL PROBLEMA**

¿Cuáles son las tasas de impurezas permitidas en el producto obtenido. La cantidad de hidrógeno necesaria para el buen funcionamiento de la unidad (HDS) en la REE?

¿Cuáles son los parámetros de impureza permitidos en el Diesel obtenido en la unidad (HDS) que permitan que este cumpla con las diferentes normas ambientales establecidas por la ley?

¿Cuáles son las especificaciones que comprueben la importancia y eficiencia del proceso (HDS)?

## **1.3 OBJETIVOS**

### **1.3.1 OBJETIVO GENERAL**

Describir la unidad de hidrodesulfuración (HDS) para la obtención de diesel Premium, conocer el contenido de azufre del Diesel después de someterse al proceso, conocer los análisis respectivos que abalen la calidad del producto para así evitar la contaminación ambiental y cumplir con la norma NTE INEN 1489:99 Cuarta revisión 1999-06 para diesel y la ordenanza 0213 del DMQ.

### **1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Analizar el proceso de Hidrodesulfuración (HDS) para la obtención de Diesel Premium en la REE.
2. Evaluar la importancia del proceso (HDS) y la importancia del Diesel Premium en el país.
3. Analizar la calidad del Diesel Premium y saber si cumple con las especificaciones como son la norma NTE INEN 1489:99 Cuarta revisión 1999-06 y ordenanza 0213 para abalar su uso en el país.

### **1.4 JUSTIFICACIÓN**

La Hidrodesulfuración (HDS) es un proceso muy importante pues el diesel producido en la destilación atmosférica es de alto contenido de azufre el cual debe ser removido para alcanzar la calidad de diesel Premium y ser consumido en los centros urbanos densamente poblados como el Distrito Metropolitano de Quito. La reacción principal que se produce en el proceso (HDS) es la ruptura de los enlaces entre el carbono y el azufre que en presencia del hidrogeno se obtiene  $H_2S$  pero en consecuencia se reduce el azufre del producto final que es un gran contaminante.

Mediante la información a recolectar se pueden determinar los diferentes factores que garanticen la mejora del Diesel Premium y la reducción de los componentes de azufre y con los análisis y pruebas realizadas cumplir con las diferentes especificaciones.

### **1.5 HIPÓTESIS**

Al reducir el contenido de azufre en el diesel se disminuirá la contaminación ambiental provocada por las emisiones gaseosas de fuentes fijas y móviles en las que se utiliza diesel como combustible, y se cumplirán con las exigencias de la norma NTE INEN

1489 y ordenanza 0213 del DMQ para así estar dentro de los estándares que permite la ley y obtener un mejor producto.

## **1.6 ASPECTOS METODOLÓGICOS**

Los resultados de laboratorio nos permitirán conocer las impurezas restantes y las que fueron eliminadas durante el proceso para así conocer la eficiencia e importancia de la hidrodesulfuración (HDS).

## **1.7 VARIABLES**

### **1.7.1 VARIABLE INDEPENDIENTE**

Reducción del contenido de azufre en el Diesel.

### **1.7.2 VARIABLES DEPENDIENTES**

La reducción de los ppm de azufre permitirá cumplir con las normas y ordenanzas.

Producción de diesel Premium por día.

Consumo de diesel Premium en el país.

### **1.7.3 VARIABLES INTERVINIENTES**

Información precisa de las propiedades del diesel y del fluido de carga.

Operación de los parámetros dentro de los rangos recomendados por las normas.

La inyección de hidrógeno permite el buen funcionamiento de la unidad HDS.

## **1.8 TÉCNICAS METODOLÓGICAS**

Las técnicas a utilizarse en este trabajo de investigación son:

### **1.8.1 REVISIÓN DE LITERATURA PERTINENTE AL TEMA**

Se aprovecharán los conocimientos adquiridos en las conferencias realizadas por técnicos, tanto dentro de la universidad como fuera de la misma. También dispondré de información a través de catálogos, manuales de operación, internet, normas y pruebas de laboratorio.

### **1.8.2 VISITA A LA REFINERÍA ESTATAL DE ESMERALDAS**

“Trabajo realizado en la REE, en las principales unidades como son Destilación atmosférica e hidrosulfuradora de diesel (HDS)”

### **1.8.3 REVISIÓN DE ANÁLISIS Y PRUEBAS REALIZADAS AL DIESEL**

Se utilizará información recopilada en el laboratorio de la refinería para comprobar el cumplimiento de calidad y exigencias ambientales, así como también información recopilada de las normas y ordenanzas que exigen la mejora del diesel y que avalan la gran utilidad de la unidad de hidrosulfuración de Diesel (HDS).

# CAPÍTULO II

## **CAPÍTULO II**

### **2 DESCRIPCIÓN Y EVALUACIÓN DE LA UNIDAD HIDRODESULFURADORA DE DIESEL (HDS)**

Dentro de las unidades catalíticas 3 en la Refinería Estatal de Esmeraldas se encuentra la unidad de Hidrodesulfuradora de Diesel la cual se divide en la sección de reacción y la de separación.

#### **2.1 DESCRIPCIÓN DE LAS INSTALACIONES DE LA REFINERÍA ESTATAL DE ESMERALDAS REE**

Está catalogada actualmente como una refinería de complejidad 4.5:

Fue diseñada y construida en 1974-77 para procesar 55.000 BPD.

En 1987, amplió sus instalaciones a 90.000 BPD.

En 1997, amplió su capacidad hasta 110.000 BPD.

El grado de complejidad 4.5 representa a una refinería que no es considerada de alto riesgo.

#### **2.2 UNIDADES CATALÍTICAS 3**

Capacidad de refinación de las diferentes unidades catalíticas 3 para la obtención de Diesel Premium y refinación de sus sub-productos:

Hidrodesulfuradora de diesel (HDS) 24500 BPD

Tratamiento de gas combustible 1 y 2 (H<sub>2</sub>S) 10.3 y 18.3 ton/hora

Tratamiento de aguas amargas (H<sub>2</sub>S) 23.7 y 8 ton/hora

Planta de recuperación de azufre 11.9 y 50 ton/día

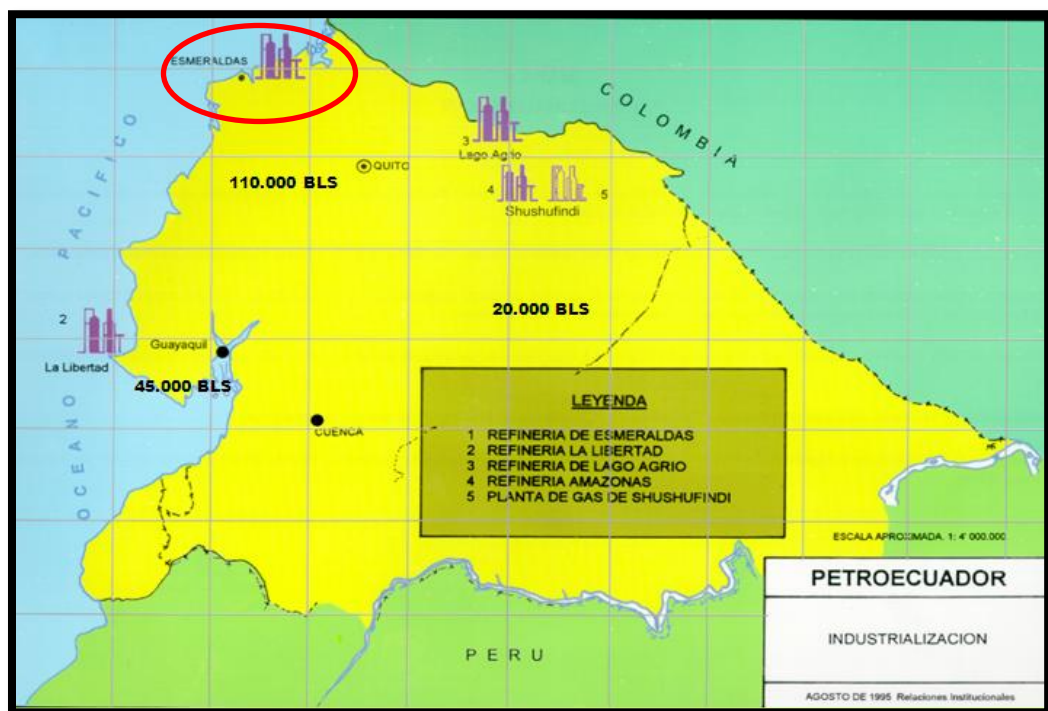
## 2.3 DATOS GENERALES DE LA REE

La Refinería Estatal de Esmeraldas tiene como datos generales los siguientes:

### 2.3.1 LOCALIZACIÓN

Está situada en la ciudad de Esmeraldas, provincia de Esmeraldas, a 3.8 Km. de distancia del Océano Pacífico, se muestra en la figura 2.1.

Figura 2.1 Ubicación de la Refinería Estatal de Esmeraldas



Fuente: PETROEcuador

Elaborado por: Luis Acosta

### 2.3.2 TIPO Y CAPACIDAD

La Refinería estatal de Esmeraldas tiene una capacidad de refinación de 110.000 barriles por día de crudo obtenidos de los diferentes campos de la amazonía ecuatoriana.

### **2.3.3 ALMACENAMIENTO DE MATERIAS PRIMAS Y PRODUCTOS EN LA REE**

Tiene 6 tanques de Crudo con un volumen operativo de 180.000 barriles cada uno.

Dando un total de 51 tanques de almacenamiento.

15 esferas para almacenamiento de GLP.

### **2.3.4 CAPACIDAD Y DÍAS DE OPERACIÓN DE LA PLANTA**

La unidad de Hidrodesulfuradora de Diesel esta dentro de las unidades catalíticas 3 y tiene una capacidad de procesar 24,500 BPD y normalmente está operable 350 días al año. Cabe recalcar que el resto de días son ocupados para mantenimiento.

## **2.4 ¿QUÉ ES LA HIDRODESULFURACIÓN HDS?**

La hidrodesulfuración (HDS) es un proceso destinado a eliminar el azufre (que es una impureza Oleofílica contaminante), es uno de los procesos más importantes en la refinación de crudo, que se encuentra en las fracciones del petróleo. Mientras más pesado sea el crudo tiene una mayor fracción no volátil, así como un mayor contenido de azufre que en nuestro país va de 2.1 a 2.35% peso. La fracción no volátil va aumentando con forme se llega al punto de ebullición de la fracción. Un mayor contenido de azufre en el petróleo envenena los catalizadores del proceso HDS, afecta a la calidad del Diesel, disminuye los rendimientos del proceso y cuando el diesel producido es consumido, ocasiona problemas ecológicos muy graves.

El azufre se encuentra combinado dentro de las moléculas del combustible (figura 2.2) por lo que es difícil su extracción.



Figura 2.2 Formas químicas de presencia de azufre en moléculas de hidrocarburos.

Sulfuro de Hidrógeno	H – S – H
Mercaptano	H – S – R
Sulfuros	R – S – R
Disulfuros	R – S – S – R
Tiofenos (tiofenol)	HC – CH HC – CH S

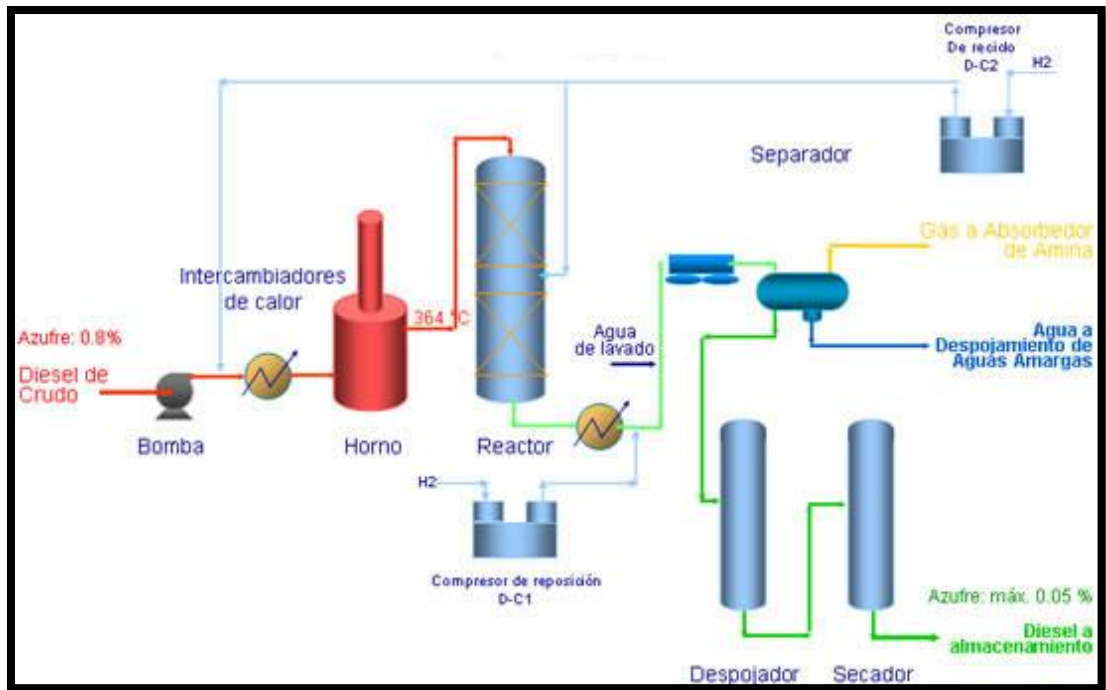
Fuente: Material didáctico de la materia Química del Petróleo UTE

Elaborado por: Luis Acosta

El nivel de hidrodesulfuración depende de varios factores entre ellos la naturaleza de la fracción de petróleo a tratar (composición y tipos de compuestos de azufre presentes), de la selectividad y actividad del tipo de catalizador utilizado (concentración de sitios activos, propiedades del soporte, etc.), de las condiciones de reacción (presión, temperatura, relación hidrocarburo/hidrógeno, etc.) y del diseño del proceso. Es importante señalar que el H<sub>2</sub>S producto de la desulfuración del diesel debe ser continuamente removido porque es un inhibidor de las reacciones del Diesel y envenena el catalizador. En la figura.2.3 podemos observar un diagrama de proceso que indica el funcionamiento de la planta HDS en la R.E.E para cumplir con la siguiente reacción:

COMBUSTIBLE DIESEL (CON AZUFRE OLEOFÍLICO EN SUS MOLÉCULAS) + H<sub>2</sub> + PRESIÓN Y TEMPERATURA + CATALIZADOR = COMBUSTIBLE DIESEL CON BAJO CONTENIDO DE AZUFRE + H<sub>2</sub>S

Figura 2.3 Diagrama de la unidad Hidrodesulfuradora de diesel (HDS).



Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

Cabe indicar que en el proceso HDS, las propiedades físico químicas del combustible Diesel no se cambian, así el número de cetano, curva de destilación, gravedad específica, etc.

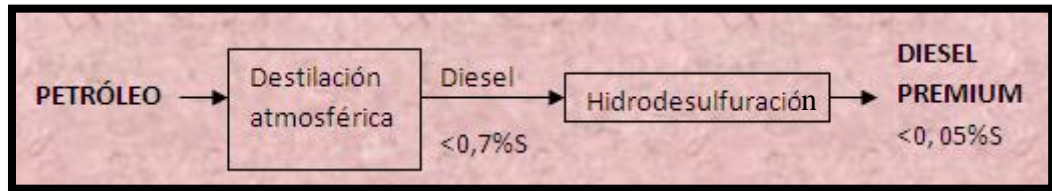
## 2.5 PROCESO

Para lograr la obtención de diesel Premium (figura.2.4) a partir del petróleo la unidad HDS se divide en las siguientes secciones de proceso:

- Sección de reacción
- Sección de separación

Figura. 2.4 Pasos por los que debe pasar el petróleo para la obtención de Diesel

Premium



Fuente: Material didáctico de la materia Química del Petróleo UTE

Elaborado por: Luis Acosta

### 2.5.1 SECCIÓN DE REACCIÓN

La unidad de Hidrodesulfuración recibe una alimentación de diesel proveniente de una planta de destilación primaria (destilación atmosférica).

En el sistema de reacción la corriente de alimentación llega a un tanque de carga, para posteriormente pasarla a una bomba, donde se aumentará la presión y se mezclará con una corriente de hidrógeno.

La mezcla diesel-hidrógeno entrará a un pre calentador o intercambiador de calor, y después a un calentador, alcanzando las condiciones adecuadas para entrar al reactor. El reactor contiene un lecho catalítico, donde el catalizador principal es de Níquel-Molibdeno.

El sistema de reacción consta usualmente de reactores empacados de tres fases, son llamados así porque se encuentran presentes la fase líquida (gasóleo), la fase gas ( $H_2$  y  $H_2S$ ) y la fase sólida (catalizador). Estos son operados a corriente, es decir, la fase líquida y gas fluyen en la misma dirección y la masa de catalizador se mantiene fija.

Los compuestos orgánicos de azufre reaccionan con el hidrógeno para obtener compuestos orgánicos y ácido sulfhídrico, El efluente caliente del reactor se usa para intercambiar energía con la alimentación en el pre calentador, pasando posteriormente a

un enfriador, para luego entrar a un tanque separador de alta presión. En este tanque se separa una fase gaseosa, la cual será principalmente hidrógeno, para recircularlo al proceso inicial. La fase líquida pasara a la siguiente sección.

### **2.5.2 SECCIÓN DE SEPARACIÓN**

En esta sección se separa mediante una torre agotadora el diesel desulfurado y los gases amargos (ácido sulfhídrico,  $H_2$ , e hidrocarburos ligeros). El producto de fondos contendrá una composición menor de azufre, pasará a una torre fraccionadora, separándose en diesel desulfurado y gasolina amargas.

El diesel obtenido en la torre fraccionadora será el producto final seco y con un menor contenido de azufre.

Finalmente el gas amargo será tratado en un absorbedor de aminas, para remover el ácido sulfhídrico.

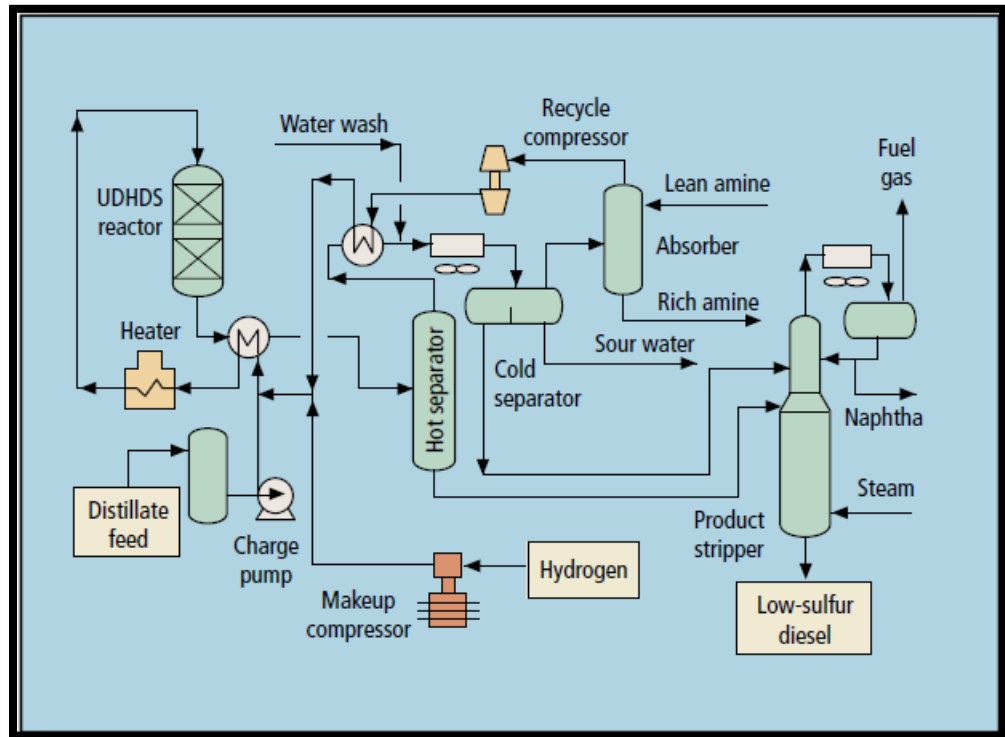
El diesel obtenido en las unidades de Crudo, sometido al proceso de hidrodeshulfuración, produce diesel con bajo contenido de azufre (menor a 0.05% Peso) y libre de compuestos nitrogenados. Vale recalcar que en las refinerías se obtiene el  $H_2$  especialmente de los procesos de reformado catalítico (CCR) en la fig.3 observaremos ambas secciones trabajando en conjunto para formar el proceso necesario para la hidrodeshulfuración (HDS).

- Hidrogenación selectiva.
- Hidrodeshulfuración del diesel.

Mediante este proceso, el diesel, satisface las exigentes restricciones y especificaciones medioambientales nacionales e internacionales.

El diesel proveniente de destilación atmosférica contiene sobre los 7000 ppm de azufre (0,7 % peso) y debe cumplir con la especificación actual de contener máximo 0,05 % ppm. (500 ppm) y en el futuro máximo 0,005 % peso (50 ppm).

Figura.2.5 Proceso de hidrodesulfuración (HDS).



Fuente: Hydrocarbon Processing, RefiningProcesses 2010 Edition.

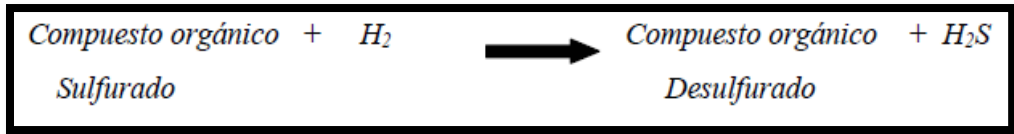
Elaborado por: Luis Acosta

## 2.6 REACCIÓN PRINCIPAL DEL PROCESO

La reacción principal del proceso es la ruptura de enlaces entre el azufre y el carbono, mediante catalizadores. El azufre en presencia de  $H_2$  se transforma en  $H_2S$  (figura.2.6). El diesel obtenido NO CAMBIA sus propiedades de combustión ni el número de cetano.

El proceso de desulfuración se realiza a  $340^\circ C$  y en presencia de hidrógeno y catalizador.

Figura.2.6 Principal reacción en la hidrodesulfuración (HDS).



Fuente: Hydrocarbon Processing, Refining Processes 2010 Edition.

Elaborado por: Luis Acosta

## **2.7 EQUIPOS EMPLEADOS EN EL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN (HDS)**

La planta hidrodesulfuradora de diesel (HDS) está compuesta por diversos equipos los cuales dividiremos en:

Equipo mayor.

Equipo auxiliar.

### **2.7.1 EQUIPO MAYOR**

Se denomina como equipo mayor a los siguientes equipos del proceso:

Tabla 2.1 Equipo mayor con su respectivo material de construcción.

<b>EQUIPO</b>	<b>MATERIAL DE CONSTRUCCION</b>
HORNO	Acero inoxidable 316L
REACTOR	Acero inoxidable 316
SEPARADOR	Acero inoxidable 316L
DESPOJADOR	Acero inoxidable 316L
SECADOR	Acero inoxidable 316L

Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

### **2.7.1.1 REACTOR**

En el proceso de hidrodesulfuración están presentes tres fases, líquido, gas, sólido, por lo tanto el reactor que más se utiliza en estos procesos es el reactor de lecho fijo.

El reactor de lecho fijo consta de un lecho empacado en el cual el líquido fluye hacia abajo por la influencia de la gravedad, mientras que el gas puede fluir hacia arriba o hacia abajo; los espacios vacíos de las pastillas del catalizador hacen que se demore el flujo del líquido.

Tabla 2.2 Variables operacionales de un reactor usado en Hidrodesulfuración (HDS)

<b>CONDICIONES DE OPERACION DEL REACTOR</b>	
Temperatura	300 – 350 °C
Flujo total	50 – 80 cm <sup>3</sup> /min
Presión total	100 a 3000 psig
Presión de tiofeno	0.024 atm
Masa de catalizador	0.1 – 0.2 gr
En gran exceso hidrógeno	H <sub>2</sub>
<b>CONDICIONES ÓPTIMAS PARA LA OPERACIÓN DEL REACTOR</b>	
Temperatura del reactor	340°C
Presión del reactor	60 bars – 40 kg/cm <sup>2</sup> – 568 a 870 psi

Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

Generalmente el flujo del líquido y del gas hacia abajo es preferente porque facilita una distribución uniforme del líquido a través del empaque de catalizador y permite el empleo de altas velocidades para el líquido.

La reacción que se lleva a cabo es:



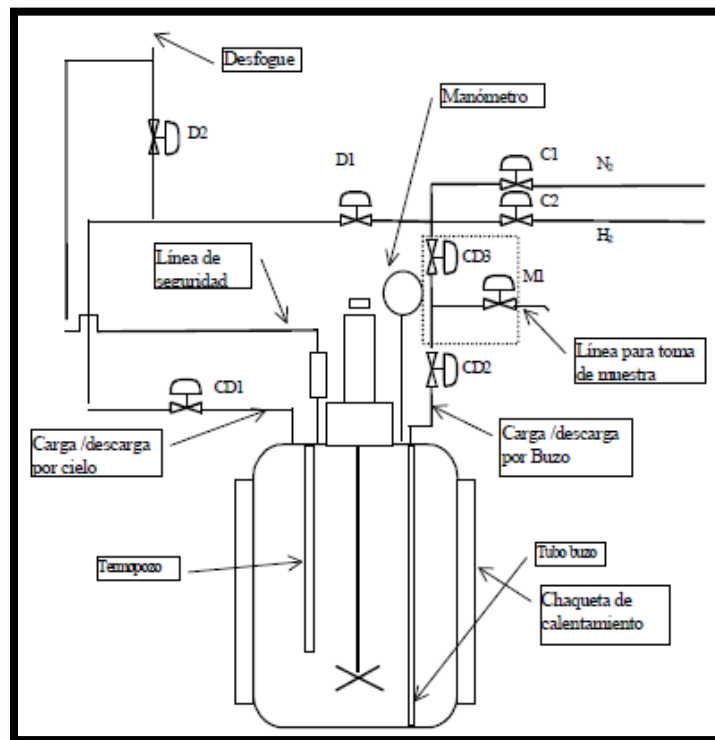
La conversión máxima alcanzada por el reactores del **80%**. La interpretación de los datos de velocidad de reacción resulta compleja, sin embargo para concentraciones



bajas de compuestos azufrados en la alimentación podemos considerar una cinética de primer orden con respecto a la concentración de hidrógeno, obteniendo un buen grado de exactitud. Para el control del reactor es muy importante tomar en cuenta la temperatura y la presión como las principales variables (tabla 2.2).

El reactor de lecho fijo contiene el catalizador y funciona a presiones que varían de 100 a 3000 psig dependiendo de las necesidades del tratamiento.

Figura. 2.7 Esquema de un reactor para hidrodesulfuración (HDS).



Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

D2= válvula de desfogue general.

CD1= salida a parte superior del reactor para desfogue.

D1, CD3, CD2= desfogue por medio del tubo buzo, Este procedimiento se realiza con todas las demás válvulas cerradas.

C1= Para carga de nitrógeno.

C2= Para carga de Hidrogeno, que en combinación con D1 y CD1 para cargar por la parte superior o en combinación con CD2 y CD3 para cargar por el fondo.

CD2, CD3 y M1= válvulas para realizar el muestreo. Primero con CD3 y M1 cerradas se abre y se cierra rápidamente CD2. La muestra se queda en la línea, así que se abre la válvula M1 para obtener el producto. Si una fracción de muestra se queda en la línea se abre la válvula CD3 con corriente de hidrogeno con la válvula M1 abierta de manera que se desaloja la muestra restante.

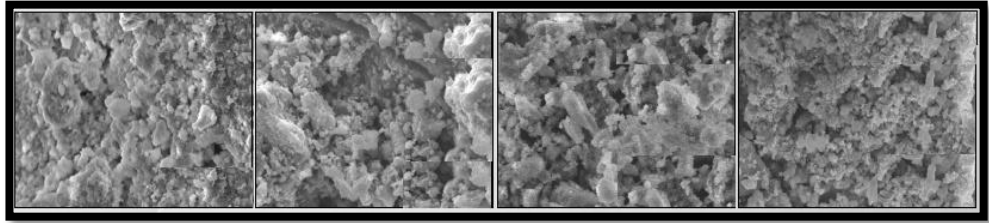
### **2.7.1.2 CATALIZADOR**

Los catalizadores más utilizados en la industria para las reacciones de hidrodesulfuración son los que contienen metales de transición tales como vanadio, hierro, níquel, molibdeno, rodio, cobalto.

Los catalizadores usados en la hidrodesulfuración para aceites pesados son diferentes a los utilizados para los ligeros, debido a que se utilizan a condiciones de reacción más severas ya que la presencia de asfaltenos desactiva el catalizador a un más rápido.

Actualmente el catalizador es sólido constituido por  $\gamma$ -alúmina como base impregnada con molibdeno, níquel y cobalto aunque son difíciles de ver a simple vista pero pueden ser vistas en ampliaciones figura.2.8. Aunque el soporte tiene una gran actividad inicial durante la reacción, sufre de una desactivación particularmente cuando se usan con fracciones pesadas del petróleo que presentan un alto contenido de asfaltenos y metales, ya que estos compuestos se depositan en los poros del soporte. Por lo tanto es importante una mayor actividad catalítica y una mayor tolerancia a la desactivación.

Figura.2.8 Micrografías obtenidas de catalizadores antes de reacción de HDS, obtenidas a 3000 magnificaciones.



Fuente: Petroindustrial, laboratorio REE análisis de catalizador HDS.

Elaborado por: Luis Acosta

#### **2.7.1.2.1 TIPO DE CATALIZADORES UTILIZADOS EN HIDROPROCESOS**

A continuación se describen los catalizadores más comunes utilizados en Hidroprocesos y sus características:

Cobalto Molibdeno: Buena remoción de Azufre, pobre remoción de Nitrógeno

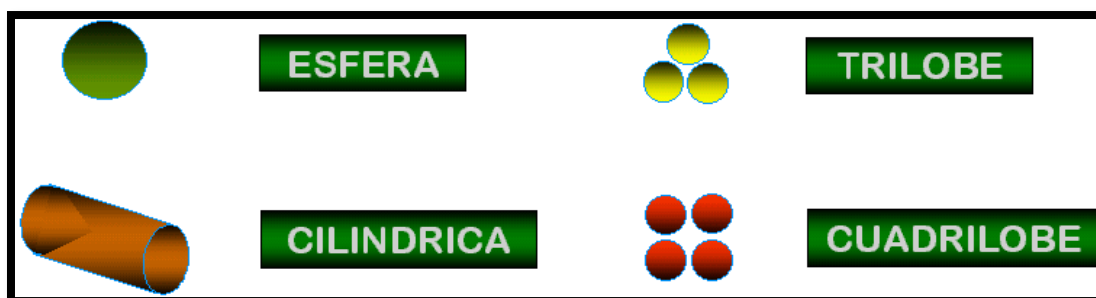
Níquel Molibdeno: Buena remoción de Nitrógeno, pobre remoción de Azufre.

Níquel - Wolframio: Buena remoción de Azufre, nitrógeno y favorecen el hidrocracking

#### **2.7.1.2.2 FORMAS DE LOS CATALIZADORES**

Existen varias formas de catalizadores para hidro-procesos.

Figura. 2.9 Formas de catalizadores usados en hidro-procesos



Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

### 2.7.1.2.3 TIPO DE CARGA DE LOS CATALIZADORES

Existen dos tipos de carga:

- carga tradicional con bolsa
- dense loading

#### 2.7.1.2.3.1 CARGA TRADICIONAL CON BOLSA

- Permite la carga de una cantidad limitada de catalizador
- Es necesario un estricto control de la caída del catalizador para evitar su rotura.

#### 2.7.1.2.3.2 DENSE LOADING

- Permite una mayor cantidad de catalizador por unidad de volumen
- Se logra una carga más uniforme que permite una mejor distribución del flujo durante la operación
- Reduce la formación de puntos calientes en el catalizador.

### 2.7.1.2.4 ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR

Sulfurización

- Catalizador es manufacturado y trasladado en el estado de óxido de metales. (Más seguro para manipular)
- Los metales deben ser convertidos a sulfuros de metales para obtener una mayor actividad en el catalizador.
- La sulfurización del catalizador se realiza después de su carga
- Se inyectan agentes con alto contenido de azufre y rápida descomposición
- Es necesario un cuidadoso control de la sulfurización ya que es altamente exotérmica

#### **2.7.1.2.5 DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR**

El fenómeno de la desactivación está íntimamente ligado a la estabilidad del catalizador.

Las principales causas de desactivación son:

- Envenenamiento, consecuencia de la interacción química con la superficie catalítica por una molécula de veneno que se adsorbe fuertemente. Éste puede ser reversible (solo durante la presencia de los venenos en la mezcla suministrada), e irreversible; en esta última el catalizador es remplazado por otro o es regenerado.
- Coquificación (formación de carbón) de la superficie por deshidrogenación de algunos hidrocarburos cíclicos. La mayor cantidad de coque se deposita durante la parte inicial de la reacción.
- Pérdida de la fase activa parcial o total por desgaste del catalizador (abrasión).
- Durante un proceso catalítico las moléculas complejas (asfaltenos) o aquellas formadas durante el proceso son absorbidas fuertemente por el catalizador haciendo imposible su tratamiento con  $H_2$ , por lo tanto continúan condensándose hasta que

finalmente se degradan a coque, y esta es la sustancia que se deposita en los sitios activos que eventualmente interfiere con la reacción.

#### **2.7.1.2.6 REGENERACIÓN DE CATALIZADOR**

La desactivación de los sitios catalíticos en el proceso de hidrodesulfuración se genera principalmente por el carbón depositado en la superficie del catalizador. Este tipo de desactivación es denominada como temporal, ya que el catalizador puede ser reactivado eliminando el carbón mediante una combustión que utiliza aire o aire con nitrógeno.

Algo que hay que tomar en cuenta es que la vida del catalizador depende fundamentalmente del número de regeneraciones ya que la eficiencia catalítica disminuye de un 5 a 10% cada vez que se realiza este proceso. De acuerdo con lo anterior se recomienda efectuar un máximo de 6 regeneraciones.

#### **2.7.1.3 SEPARADOR**

El Separador (figura 2.10), cumple con la función de separar la mezcla líquido-gas que sale del reactor, la fase gas contiene hidrógeno que no se convirtió en el proceso de reacción por encontrarse en exceso, por consiguiente será recirculado para ser utilizado nuevamente en el reactor.

El grado de separación en este equipo se considera del 100%.

Figura.2.10 Separador usado en la Refinería Estatal de Esmeraldas.



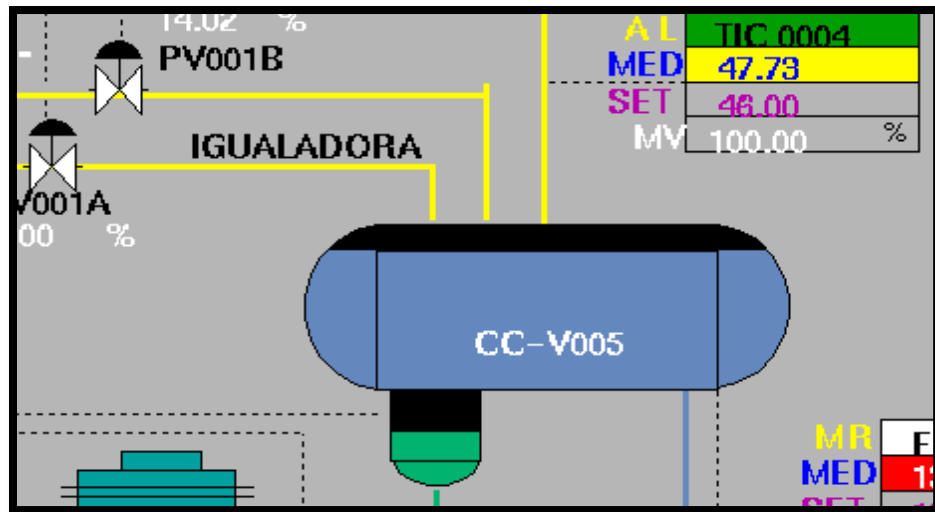
Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

Existen tres tipos de flujos:

- Parte inferior una bota separadora de agua, equipada con válvula automática de nivel para su evacuación.
- Sobre la bota de agua, los condensados de la columna de fraccionamiento, que son reservorios de la bomba de reflujo
- Vapores no condensables en la parte superior que son descargados por el control automático de presión. Acumulador tiene el mismo diámetro de la columna y la longitud es tres veces el diámetro, construido en acero. (ver fig.2.11).

Figura.2.11 Esquema de un separador de tres flujos.



Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

#### 2.7.1.4 HORNO

Este horno se emplea para precalentar el flujo de gasóleo que será la alimentación al reactor. Los hornos utilizados en la industria petrolera emplean como combustible exclusivamente petróleo o gas.

El horno del proceso es el del tipo de combustión en tubos horizontales tipo cabina como se muestra en la figura 2.12, ya que es ideal para precalentamiento de alimentaciones de hidrocarburos a reactores. Es decir los tubos están colocados de forma horizontal y los quemadores en forma lateral a los costados del horno.



Figura. 2.12 Hornos de la planta hidrodesulfuradora (HDS) en la REE.



Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

En un horno de cualquier tipo se distinguen dos zonas fundamentales de calor, la una de radiación y la otra de convección. La zona de radiación se encuentra cercana a los quemadores, en donde los tubos están frente a la llama transmitiéndose el calor por la radiación. La llama no debe topar a los tubos porque producen puntos sobrecalentados localizados y con la consiguiente ruptura de estos.

En la zona de convección, la transmisión de calor se produce por los gases calientes, que son los productos de la combustión. Los tubos absorben calor al paso de estos gases que alcanzan temperaturas de hasta  $780^{\circ}\text{C}$  pero este tiene variables operacionales ya establecidas para su óptimo rendimiento. En la zona de radiación se alcanza el 60 – 70% del calor total en el horno.

Tabla 2.3 Variables operacionales del horno usado en la unidad HDS en la REE

<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN</b>	
Temperatura	364 °C
Presión	1 atm
Flujo de alimentación	143 365.9 Kg / h
Carga térmica	14.967 x 10 <sup>9</sup> Joules/h
Flujo de combustible	501.89 Kg /h
No. de tubos en la sección radiante	30
Diámetro de tubos	0.102 m

Fuente: Petroindustrial REE

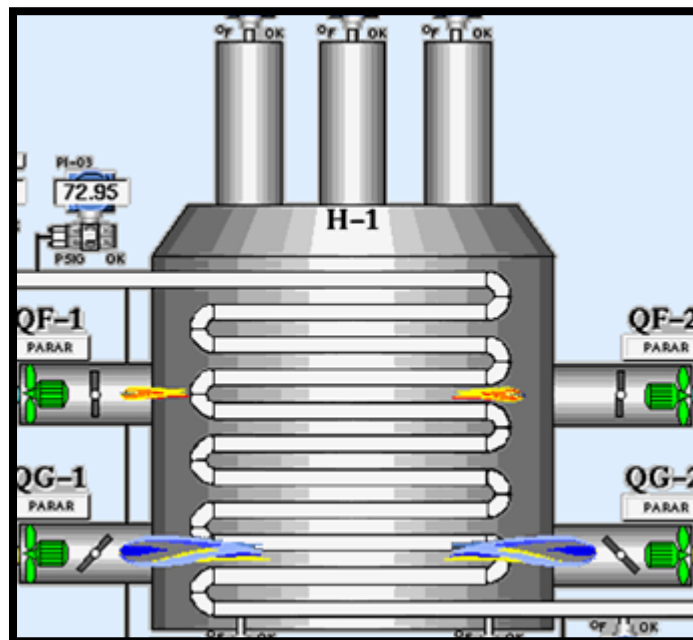
Elaborado por: Luis Acosta

El horno es de forma cilíndrica o paralelepípedo cubierta con una envoltura metálica montado sobre soportes revestidos de hormigón para protegerlos contra el fuego, las partes internas de la zona de radiación están cubiertas con material refractario, que tiene por objeto calentarse e irradiar calor a los tubos, reducir perdidas de calor al exterior y la concentración calorífica en la zona. Los tubos se encuentran colocados delante de esta pared refractaria colocados unos a otros por codos de 180° y sujetos con soportes de alta aleación. En la sección de convección los tubos se encuentran colocados frente al refractario en forma horizontal en el interior del techo del horno cerca de la chimenea e interconectados con los tubos de la zona de radiación. Uno de los componentes más importantes del horno es el quemador, los cuales están diseñados para operar con casi toda clase de combustible, para combustión el exceso de aire debe ser entre el 15- 25%.

En la figura 2.13 se presenta el esquema de un horno, donde el crudo después de pasar por una serie de intercambiadores, entra al horno, fluye a través de la zona de convección por el interior de los tubos, donde es calentado por los gases que salen a la chimenea, pasa por conexiones e ingresa a la zona de radiación en donde se calienta hasta la temperatura requerida y sale del horno para luego pasar al reactor.

La temperatura de salida del horno se controla mediante la cantidad de combustible quemado. Los tubos son de 3 a 6 plg. De diámetro y de 6 a 12 m. de longitud.

Figura.2.13 Esquema de un horno de cabina usado para calentar derivados de petróleo.



Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

### 2.7.1.5 DESPOJADOR

Con el propósito de cumplir con especificaciones, deben ser separados los componentes livianos del diesel, para lo cual se utilizan columnas pequeñas que contienen de 4 a 10 platos conocidos como despojadores o “stripping tower”. Los platos generalmente son

del tipo válvula. El corte entra al despojador, sobre el primer plato de cabeza, mientras el vapor es alimentado por debajo del primer plato del fondo. El vapor se pone en contacto con la fracción produciéndose una re vaporación de los componentes ligeros, que conjuntamente con el vapor abandonan por la cabeza de la columna despojadora. Por el fondo del despojador sale el producto a ser enfriado.

Tabla 2.4 Condiciones de operación del despojador usado en el proceso Hidrodesulfuración (HDS).

<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN</b>	
Presión	17 atm “249,83 psi”
Temperatura	204.4 °C
Flujo de Entrada	147305.53 Kg/h
Fracción de peso	99.2% de gasóleo y 8 % de H <sub>2</sub> S
Número de etapas	12
Flujo de Agua	18188.2 Kg/h @ 204.4°C
Presión	17 atm

Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

(Los productos ligeros a 60°C o menos para evitar pérdidas por evaporación), antes de ser almacenado ver (figura. 2.14).

La cantidad de vapor está en función de la carga, pues, regula el punto de inflamación del gasóleo. Una mayor cantidad de vapor aumenta el punto de inflamación a la vez que el punto de ebullición final del producto se incrementa. El vapor usado en el despojador abandona por la parte superior de la columna para después ser condensado y separado por decantación.

Figura 2.14 Despojador usado en la REE para el proceso (HDS).



Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

### **2.7.1.6 SECADOR**

Como su nombre lo indica después que el vapor agotado es usado para proporcionar el agotamiento del vapor, el diesel es removido del fondo del agotador del diesel, enfriado en intercambiadores los cuales producen vapor de baja presión y agua de alimentación a las calderas. El diesel es entonces enfriado en el enfriador de aire frío. El agua disuelta que está presente en el diesel se separa, a la vez que el diesel es enfriado, la mayoría de esta agua es removida en el coalescedor de diesel. El secador de sales de diesel además

disminuye el punto de vaporización de diesel (ver fig. 2.15); el diesel es entonces dirigido a almacenamiento.

Figura. 2.15 Secador usado en la REE



Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

### **2.7.2 EQUIPO AUXILIAR**

Se considera como equipo auxiliar a los equipos que no intervienen directamente en el proceso, pero que de igual forma son muy importantes para un buen funcionamiento de la unidad.

Tabla 2.5 Equipos auxiliares y materiales de construcción usados en la unidad (HDS)

EQUIPO	MATERIAL DE CONSTRUCCION
BOMBA	Acero fundido
INTERCAMBIADOR DE CALOR	Acero al carbón
TANQUES	Acero inoxidable y al carbón
TUBERIA Y ACCESORIOS	Varios
COMPRESOR	Acero al carbón

Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

### 2.7.2.1 COMPRESOR

El gas de reposición es comprimido del cabezal de hidrógeno a la presión de operación de la unidad en un compresor de dos etapas. El tamaño de los compresores es tal que estos son capaces de suministrar hasta 110 % de los requerimientos de gas de reposición de la unidad hidrodesulfuradora (HDS). Un compresor será operado en cualquier tiempo, la succión de cada etapa de compresión será proporcionada con la succión del tanque para remover cualquier traza de líquido que pueda estar presente. Los valores de control de retro derrame controlados por los controladores de presión en la succión y descarga de cada etapa de control de retro derrame de cada etapa a fin de proteger al compresor en contra de alta presión diferencial a través de cualquier etapa. El gas de la unidad es controlado por el controlador de presión en el separador frío.

### 2.7.2.2 BOMBA

La presión de la alimentación del tanque está controlada por el sistema de control de presión de combustible pero esta presión no es la suficiente para que la carga llegue a las siguientes etapas del proceso por lo tanto se necesitara aumentar la presión de carga. La alimentación del tanque entra a las bombas de carga figura. 2.16 donde su presión es aumentada para permitir que la alimentación entre al circuito de reacción. La bomba de carga es de tipo multietapas de alta eficiencia. La alimentación de las bombas de carga pasa a través de un intercambiador. efluente-alimentación donde ésta es calentada con el material efluente del reactor.

Figura. 2.16 Bombas usadas en la REE.



Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta



### 2.7.2.3 INTERCAMBIADORES DE CALOR

Los Intercambiadores de Calor (figura 2.17) son aparatos que permiten el calentamiento o enfriamiento de un fluido (líquido o gas) por medio de otro fluido a diferente temperatura que estén separados por una barrera o que se encuentren en contacto.

figura.2.17 Intercambiadores de calor usados en la REE

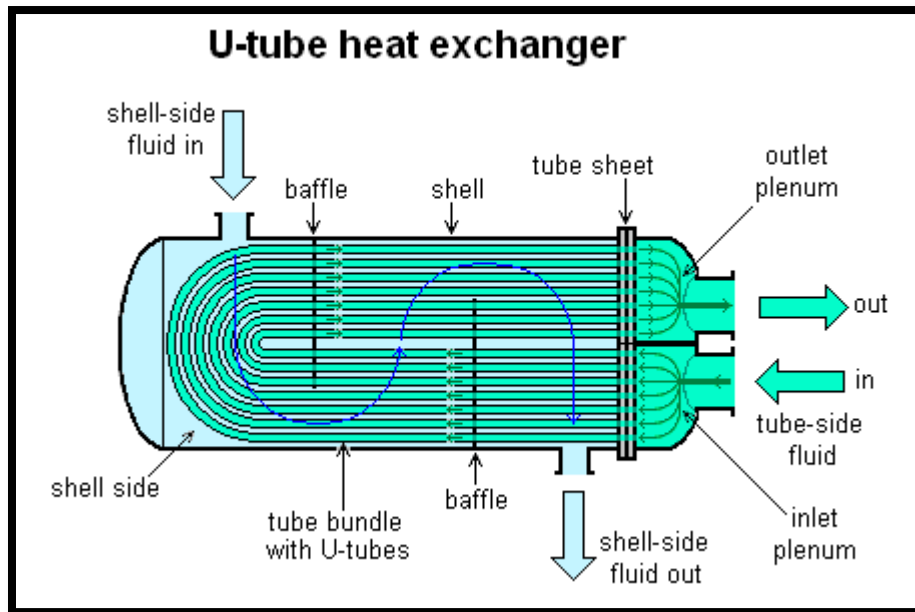


Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

En La mayoría de las industrias la transmisión de calor se efectúa por medio de intercambiadores de calor y el más común de todos es el formado por dos tubos concéntricos (figura. 2.18), por uno de los cuales pasa el líquido a enfriar y por otro se hace circular la corriente refrigerante. Estos son tubos de aproximadamente 0.1524 m de diámetro y 9.7600 m de longitud.

Figura. 2.18 Esquema de un intercambiador de calor en su interior.



Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

#### 2.7.2.4 TUBERÍAS Y ACCESORIOS

En el proceso HDS también son importantes ciertos accesorios como válvulas de compuerta, válvulas de globo, válvulas check, válvula de ángulo, codos de 90°. Estos accesorios tan importantes para las líneas de tubería para el gasóleo líquido antes y después de desulfurar también para las tuberías del hidrógeno gaseoso.

#### 2.7.2.5 TANQUES DE ALMACENAMIENTO DE GASÓLEO

El tanque de almacenamiento es un tanque venteado. Tomando en cuenta la viscosidad del gasóleo frío que trabaje a condiciones de operación aproximadas de 1 atm de presión con una temperatura de 25° C como indica la figura 2.19.

En el caso del tanque de hidrógeno uno con condiciones de operación aproximadas de 111.92 atm y 0° C.

Figura.2.19 Tanque usado para el almacenamiento de diesel Premium en la REE.



Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

# **CAPÍTULO III**

## CAPÍTULO III

### 3. ANÁLISIS, PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DE LA CARGA PROCEDENTE DE DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA, DEL DIESEL PREMIUM Y RESIDUOS OBTENIDO EN LA UNIDAD DE HIDRODESULFURACIÓN (HDS) EN LA REE.

La carga y productos derivados de petróleo obtenidos en la Refinería Estatal de Esmeraldas deben someterse a diversos análisis y cumplir con varios estándares que avalen su uso y buena calidad.

#### 3.1 ANÁLISIS DE LA CARGA

En la actualidad la Refinería Estatal de Esmeraldas procesa un petróleo crudo de 23.7 grados API y un contenido de azufre que en nuestro país va de 2.1 a 2.35%P, calidad que varía de acuerdo a la producción y mezcla de crudos transportados por el SOTE, desde los campos petroleros de la Región Amazónica Ecuatoriana. Por el alto porcentaje de azufre en el crudo de nuestro país es muy importante conocer la clasificación del petróleo según su contenido de azufre.

Figura 3.1 Clasificación de los crudos por contenido de azufre

➤	<b>Dulces</b>	<b>&lt; 0,5 %</b>
➤	<b>Normales</b>	<b>0,5 - 1,8 %</b>
➤	<b>Agrio</b>	<b>&gt; 1,8 %</b>

Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

El crudo proveniente del oleoducto no entra directo a la primera unidad que es la Destilación Atmosférica, este primero es sometido a un tratamiento de decantación y desalado.

Tabla 3.1 Pruebas realizadas al crudo proveniente del centro de facilidades de producción (CPF) (30-11-2010)

ENSAYO	UNIDAD	NORMA	RESULTADO
Gravedad específica	-	ASTM D 1298	0,9352
Densidad API a 60°F	°API	ASTM D 1298	19,8
Azufre	%P	ASTM D 4294	2,2557
Residuo de carbón conradson	%P	ASTM D 189	9,971
Presión de Vapor Reid	KPa	ASTM D 323	12,01
Punto de vertido	°C	ASTM D 97	-13,0
Asfaltenos en C7	%P	ASTM D 3279	13,18
Cenizas	%P	ASTM D 482	0,099
Factor de caracterización KUOP	-	UOP 375	11,7
Viscosidad cinemática* <sup>(1)</sup> a 104 °F	CSt	ASTM D 445	191,8
Viscosidad cinemática* <sup>(1)</sup> a 122 °F	CSt	ASTM D 445	122,0
Sedimento básico y agua, BSW	%V	ASTM D 4006+ASTM D 473	0,322
<b>Destilación Hempel</b>			
Rango de temperatura °(C)			
Punto inicial 46			0
50			0,4
75			3,0
100			3,4
125			4,9
150			7,6
175			10,6
200			14,0
225			17,8
250			22,3
275			28,7
300			48,4
Punto final 325			72,6
volumen	Destilado		68,24
	Residuo		22,61
	pérdidas		9,16

Fuente: Laboratorio de petróleos de la facultad de ingeniería química Universidad

Central Del Ecuador.

Elaborado por: Luis Acosta

En conclusión podemos observar que el crudo a ser refinado supera el % de la tabla 3.1 por lo tanto lo convierte en un petróleo de alto contenido de azufre por ende entra en la clasificación de crudo agrio.

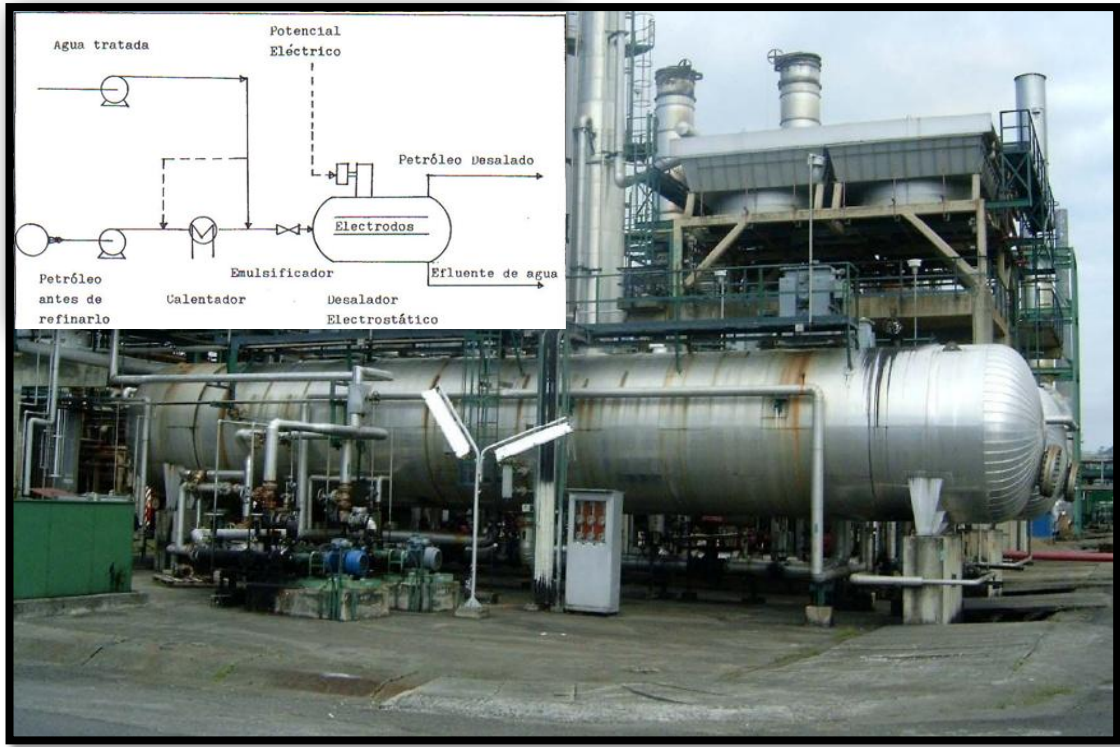
### **3.2 TRATAMIENTO DEL CRUDO DECANTACIÓN Y DESALADO**

El crudo recibido en la REE desde el oleoducto es tratado previamente al proceso de refinación, a fin de eliminar la mayor cantidad de contaminantes que contiene. En los tanques de almacenamiento reposa el tiempo suficiente para permitir la separación del agua de formación y emulsionada proveniente de los campos de producción. Una vez que el agua, denominada “salmuera”, por su alta concentración de sales, es eliminada, el crudo es enviado a las unidades de destilación atmosférica que está equipada con un sistema de desalado de doble etapa, para eliminar pequeñas cantidades de salmuera, a fin de proteger las instalaciones de los efectos corrosivos de las sales, incrustaciones, y contaminación de productos, el crudo es sometido al proceso de desalado, en el que se elimina aproximadamente el 90% de las sales contenidas.

Este importantísimo proceso de prevención de la corrosión, consiste en inyectar agua dulce de lavado, y provocar una mezcla íntima con el crudo, con el objeto de producir el contacto con la salmuera contenida en este a fin de extraer las sales, posteriormente mediante un campo eléctrico se provoca la separación del agua de lavado, la que lleva consigo una mayor concentración de sal extraída del crudo.

Actualmente la cantidad de sal que tiene la carga es de 15 lb por mil barriles de crudo, mientras que el crudo desalado tiene alrededor de 2 libras por cada mil barriles.

Figura 3.2 desolador electroestático REE



Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

### 3.3 DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA

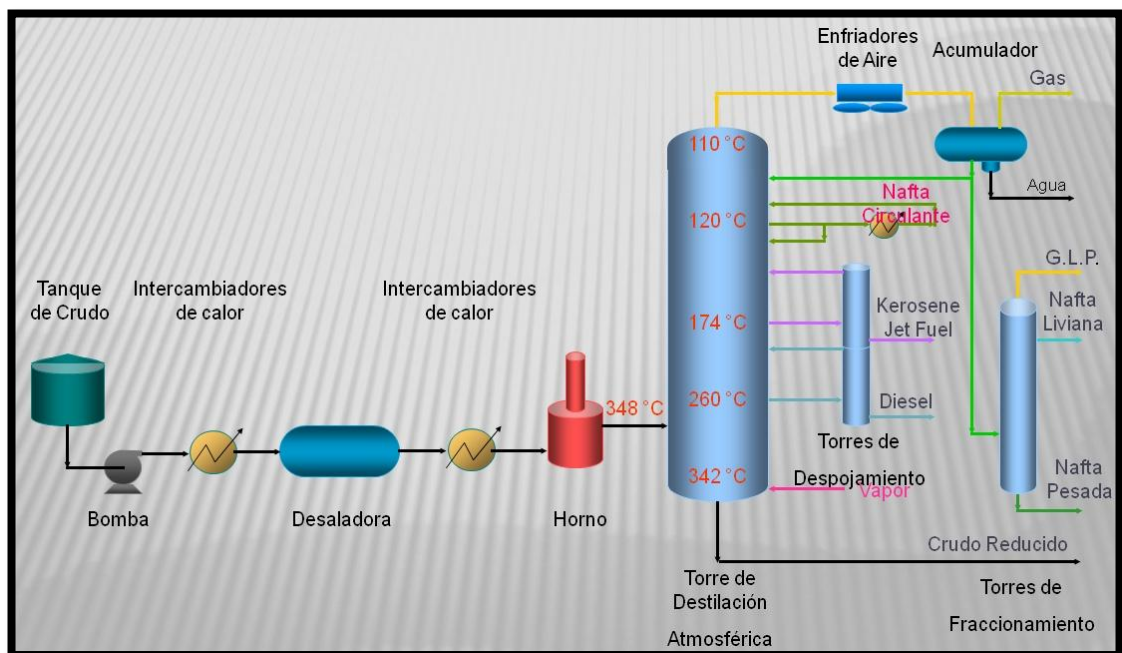
La Destilación atmosférica es un proceso de separación físico, que se fundamenta en los diferentes puntos de ebullición de los componentes del crudo, por lo tanto no existen cambios en la estructura molecular de estos.

El crudo desalado es calentado en intercambiadores de calor y un horno hasta una temperatura alrededor de los 360 °C, a la cual es alimentado a la torre de destilación, en ella debido a los diferentes puntos de ebullición de los diferentes compuestos del crudo, estos se separan en fracciones. La fracción más ligera se obtiene por el domo de la torre y está compuesta por los gases LPG y gasolinas. La fracción siguiente, la fracción



siguiente corresponde a Jet-Fuel y Diesel 1, que se obtiene más abajo en la torre. El Diesel 2 que es la fracción inmediata más pesada, se obtiene más abajo. Finalmente por el fondo de la torre, se retira el denominado crudo reducido, que es enviado a las unidades de destilación a vacío.

Figura 3.3 Proceso de destilación atmosférica REE



Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

La fracción de LPG y gasolinas obtenidas por el domo de la torre de Destilación Atmosférica es alimentada en la torre “desbutanizadora” en donde el LPG, como fracción más ligera es separado por el domo y enviada a posterior tratamiento en la Unidad de Concentración de gas.

Mientras tanto la fracción gasolina obtenida por el fondo, es alimentada en la torre “deisohexanizadora”, en la cual se separan la denominada nafta liviana y nafta pesada.

Estas naftas que tienen la característica de tener bajo octanaje, continúan a otros procesos de tratamiento o de separación de combustibles.

La fracción de Jet-Fuel ingresa a pequeñas torres de contacto, denominados “stripper” en donde mediante la inyección de vapor a 150 libras de presión, se despoja los compuestos más ligeros y se ajusta el punto de inflamación. Finalmente, es enfriado para envío a tanques de almacenamiento a la unidad Merox de Jet-Fuel para el tratamiento final, previo a despacho.

El Diesel 2, también es sometido al despojamiento y ajuste del punto de inflamación, luego de lo cual, es enfriado para envíos a tanques o la unidad Hidrodesulfuradora de diesel a fin de mejorar su calidad por disminución de contenido de azufre.

El crudo residuo tiene diferentes destinos, dependiendo de la modalidad de operación, este producto se envía a la unidad de vacío, a las reductoras de viscosidad o a la mezcla con Fuel oil.

### **3.4 DIESEL**

El diesel del petróleo que tiene componentes en un intervalo de ebullición de 185°C a 370°C, que se obtiene por destilación atmosférica y como un subproducto de la desintegración catalítica en la unidad FCC (Cracking Catalítico Fluidizado)

Este derivado se usa como combustible para motores de diesel de combustión interna con auto ignición. En estos motores el combustible se inyecta dentro de la cámara de combustión, poniéndose en contacto con el aire caliente a altas temperaturas y presiones.

En el diesel la propiedad más importante es el índice de cetano, que expresa la cualidad de auto ignición del diesel. Lo que está determinado por el intervalo de tiempo desde su inyección hasta su auto combustión y que depende de su composición. Si el intervalo es

corto el combustible presenta buenas características, si el período es relativamente largo la máquina se prende con relativa dificultad y el efecto es que, cuando el combustible acumulado se prende la presión de liberación de energía es grande y espontánea, causando golpeteo y por consecuencia daños en el sistema.

Tabla 3.2 Especificaciones que debe cumplir el Diesel para cumplir con las especificaciones de uso según World Wide Fuel Charter

<b>DIESEL</b>						
<b>PARÁMETROS</b>	<b>NTE INEN 1489</b>		<b>WORLD WIDE FUEL CHARTER</b>			
	<b>DIESEL 2</b>	<b>PREMIUM</b>	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>
<b>Índice de Cetano</b>	Mín. 45	Mín. 45	Mín. 45	Mín. 50	Mín. 52	Mín. 52
<b>Azufre, ppm</b>	Máx. 7000	Máx. 500	Máx. 3000	Máx. 300	Máx. 30	5 a 10
<b>Viscosidad a 37,8 °C, cSt</b>	2,5 a 6	2,5 a 6	2,0 a 4,5 *	2,0 a 4,0 *	2,0 a 4,0 *	2,0 a 4,0 *
<b>Punto de Inflamación, ° C</b>	Mín. 51	Mín. 51	Mín. 55	Mín. 55	Mín. 55	Mín. 55
<b>Poliaromáticos, % m/m</b>	-	-	-	Máx. 5	Máx. 2	Máx. 2
<b>* Viscosidad a 40 °C</b>						
<p><b>Nota 1:</b> World Wide Fuel Charter (Asociación Internacional de Compañías fabricantes Automotrices)</p> <p><b>Nota 2:</b> NTE INEN 1489 (Norma del Instituto Ecuatoriano De Normalización para el control y regulación de las propiedades de Diesel obtenido y comercializado en el país.)</p>						

Fuente: World Wide Fuel Charter IV edition.

Elaborado por: Luis Acosta


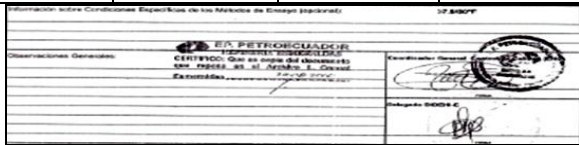
Donde:

**I, II, III, IV:** Representan las ediciones que se han realizado del World Wide Fuel Charter según las exigencias ambientales y de los fabricantes de motores a Diesel en el mundo

### **3.5 DIESEL PREMIUM**

El diesel Premium, también llamado diesel extra o aceite combustible para motores de bajo azufre, es un destilado medio obtenido de la destilación atmosférica del petróleo en forma de diesel de 0,7 %P de azufre, este sirve de carga para la hidrodesulfuración (HDS) reduciéndolo a 0,05%.P

Tabla 3.3 Analisis de laboratorio realizado a una muestra de diesel Premium en la REE

		CERTIFICADO DE CALIDAD			E-GAM-43-F3DT NUMERO: 0803-2010	
COORDINACION GENERAL CONTROL DE CALIDAD				MUESTRA: DIESEL PREMIUM		
CLIENTE:				NORMA: NTE INEN 1489:99		
ORIGEN MUESTRA Y-T8029		FECHA DE MUESTRA :2010-08-24			FECHA ANÁLISIS:2010 -08-24	
REQUISITOS	UNIDAD	MÉTODO	ESPECIFICACIÓN		RESULTADO	
			Min.	Max		
Punto de inflamación	°C	D-93(INEN 1047)	51	-	75	
Agua y sedimentos	%VOL	D-1796(INEN 1434)	-	0.05	400	
Residuo Carbón Conradson	%PESO	D-189(INEN 1491)	-	0.15	200	
Ceniza	%PESO	D-482(INEN 1492)	-	0.01	0.00	
Destilación						
50%	°C	D-86(INEN 926)	REPORTAR	REPORTAR	228	
90%	°C	D-86(INEN 926)	-	360	347	
Viscosidad a 37.8°C	CST	D-445(INEN 810)	2.5	6	2.50	
Azufre	%PESO	D-4294(INEN 1490)	-	0.05	0.054	
Corrosión a la lámina de cobre		D-130(INEN 927)	-	#3	1a	
Índice de cetano calculado		D-976(INEN 1495)	45	-	52.2	
Densidad relativa a 15.6°C/15.6°	KG/L	ASTM D 1250	REPORTAR	REPORTAR	0.8423	
Densidad API a 15.6°C	°API	ASTM D 1298	REPORTAR	REPORTAR	36.5	
Asfáltenos	%PESO	ASTM D-3279	REPORTAR	REPORTAR	0.0	
Color		ASTM D-1500	REPORTAR	REPORTAR	0.4	
Nota: Document de refinería en anexo 8						

Fuente: LaboratorioPetroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

Tabla 3.4 Comparación de propiedades entre Diesel carga y Diesel Premium.

PROPIEDADES	UNIDADES	DIESEL CARGA	DIESEL PREMIUM
Punto de inflamación	°C	75	75
Agua y sedimentos	%VOL	400	400
Residuo Carbón Conradson	%PESO	200	200
Ceniza	%PESO	0.00	0.00
Destilación			
50%	°C	228	228
90%	°C	347	347
Viscosidad a 37.8°C	CST	2.50	2.50
Azufre	%PESO	0.700	0.054
Corrosión a la lámina de cobre		1a	1a
Índice de cetano calculado		52.2	52.2
Densidad relativa a 15.6°C/15.6°	KG/L	0.8423	0.8423
Densidad API a 15.6°C	°API	36.5	36.5
Asfáltenos	%PESO	0.0	0.0
Color		0.4	0.4

Fuente: Laboratorio Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

### 3.6 PROPIEDADES FÍSICAS DEL DIESEL

La densidad, la curva de destilación, la viscosidad y el comportamiento a baja temperatura, constituyen las características esenciales del Diesel Premium necesarias para el funcionamiento satisfactorio de los motores.

#### 3.6.1 DENSIDAD Y VISCOSIDAD

La inyección de diesel en el motor, está controlada por volumen o por tiempo de la válvula de solenoide. Las variaciones en la densidad y viscosidad del combustible resultan en variaciones en la potencia del motor y, consecuentemente, en las emisiones

y el consumo. Se ha encontrado, además, que la densidad influye en el tiempo de inyección de los equipos de inyección controlados mecánicamente.

La densidad debe estar comprendida entre 0,820 y 0,860 kg/l, de acuerdo a las especificaciones. La imposición de un valor mínimo de densidad se justifica por la preocupación de obtener una potencia máxima suficiente para el motor, por medio de una bomba de inyección en la que la regulación del consumo se hace en volumen. Por otra parte, se fija un límite máximo a la densidad con el fin de evitar la formación de humos a plena carga debidos a un incremento de la riqueza media en la cámara de combustión.

También la viscosidad debe estar comprendida entre unos límites precisos. En efecto, un carburante demasiado viscoso aumentaría las pérdidas de carga en la bomba y los inyectores, y esto tenderá a reducir la presión de inyección, a deteriorar la calidad de la pulverización y finalmente afectará al proceso de combustión. A la inversa, una viscosidad insuficiente podría provocar el gripado de la bomba de inyección. Durante mucho tiempo, las especificaciones oficiales del gasóleo no fijaban nada más que una viscosidad máxima (9,5 mm<sup>2</sup>/s) a una temperatura de 20 °C. Para el futuro, se ha definido una horquilla (2,5 mm<sup>2</sup>/s mínimo-4,5 mm<sup>2</sup>/s máximo) no a 20 °C sino a 40 °C, que parece más representativo del funcionamiento de una bomba de inyección. Salvo casos particulares (gasóleos para “gran frío” muy fluido, productos muy pesados), la restricción impuesta para esta característica no representa problemas para el refinador.

### **3.6.2 CURVA DE DESTILACIÓN**

La necesidad de realizar la inyección a alta presión y una pulverización en gotitas finas por medio de un inyector impone, para el gasóleo, unas características de volatilidad

muy precisas. Las especificaciones francesas y europeas fijan dos criterios delimitando una volatilidad mínima y máxima. Así, la fracción destilada (% volumen) debe ser:

- Inferior al 65 % para una temperatura de 250 °C,
- Superior al 85 % para una temperatura de 350 °C,
- Superior al 95 % para una temperatura de 370 °C.

El punto inicial y el punto final de la destilación no son objeto de especificación pues su determinación es en general poco precisa; los valores medidos en productos comerciales se sitúan entre 160 y 180 °C para el primero y entre 350 y 385 °C para el segundo.

### **3.6.3 COMPORTAMIENTO A BAJA TEMPERATURA**

Las características a baja temperatura del gasóleo condicionan más su preparación que su comportamiento en relación a la combustión; por lo tanto, las examinaremos aquí por su gran incidencia en los esquemas de refino.

El gasóleo debe atravesar un filtro de malla muy fina antes de penetrar en la bomba de inyección, ya que esta es un elemento de gran precisión mecánica cuyo buen funcionamiento podría alterarse por impurezas y por partículas en suspensión en el líquido.

Ahora bien, la presencia de hidrocarburos parafínicos en el gasóleo puede provocar su cristalización especialmente a bajas temperaturas y obstruir el filtro colocado en el circuito de alimentación, lo que puede suponer una inmovilización total del vehículo.

Estas consideraciones justifican la necesidad de adoptar especificaciones muy estrictas en materia de comportamiento en frío del gasóleo, incluso si se dispone de ciertos dispositivos (calentamiento del filtro instalado en vehículos recientes) que disminuyan el riesgo de incidentes en servicio.



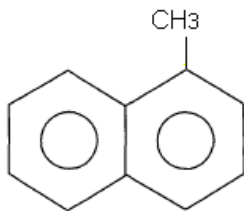
### 3.7 PROPIEDADES QUÍMICAS DEL DIESEL

Las propiedades químicas del diesel son las siguientes:

#### 3.7.1 ÍNDICE DE CETANO

Así como el octano mide la calidad de ignición de la gasolina, el índice de cetano mide la calidad de ignición de un diesel. Es una medida de la tendencia del diesel a cascabelear en el motor.

La escala se basa en las características de ignición de dos hidrocarburos,



$\alpha$ -metilnaftaleno

El n-hexadecano (n-cetano) tiene un período corto de retardo durante la ignición y se le asigna un cetano de 100; el  $\alpha$ -metilnaftaleno tiene un período largo de retardo y se le ha asignado un índice de cetano de 0. El índice de cetano es un medio para determinar la calidad de la ignición del diesel y es equivalente al porcentaje por volumen del cetano en la mezcla con heptametilnonano, la cual se compara con la calidad de ignición del combustible prueba. Cuando hablamos de un índice de cetano 52, significa que el diesel analizado se comporta como una mezcla de 52% V de n-cetano y 48% V de metilnaftaleno

La propiedad deseable de la gasolina para prevenir el cascabeleo es la habilidad para resistir la autoignición, pero para el diesel la propiedad deseable es la autoignición. Típicamente los motores se diseñan para utilizar índices de cetano de entre 40 y 55, debajo de 38 se incrementa rápidamente el retardo de la ignición. En las gasolinas, el

número de octano de las parafinas disminuye a medida que se incrementa la longitud de la cadena, mientras que en el diesel, el índice de cetano se incrementa a medida que aumenta la longitud de la cadena. En general, los aromáticos y los alcoholes tienen un índice de cetano bajo. Por ello el porcentaje de gasóleos desintegrados, en el diesel, se ve limitado por su contenido de aromáticos. Muchos otros factores también afectan el índice de cetano, así por ejemplo la adición de alrededor de un 0.5 por ciento de aditivos mejoradores de cetano incrementan el cetano en 10 unidades. Estos aditivos pueden estar formulados con base a alquilnitratos, a mil nitratos primarios, nitritos o peróxidos. La mayoría de ellos contienen nitrógeno y tienden, por lo tanto, a aumentar las emisiones de  $\text{NO}_x$ .

El índice de cetano es una propiedad muy importante, sin embargo existen otras relevantes que caracterizan la calidad del combustible.

### **3.7.2 AZUFRE**

El azufre existe naturalmente en el petróleo. Si éste no es eliminado durante los procesos de refinación, contaminará al combustible. El azufre del diesel contribuye significativamente a las emisiones de partículas ( $\text{PM}_{10}$ ). El azufre es un elemento químico de color amarillo verdoso, de olor característico y sólido a temperatura ambiente ver figura. 3.4.

La correlación del contenido de azufre en el diesel con las emisiones de partículas y el  $\text{SO}_2$  está claramente establecida. Para poder cumplir con los requerimientos de niveles bajos de azufre, es necesario construir capacidades adicionales de desulfuración. Así como las unidades de desintegración catalítica (FCC), son primordiales para la producción de gasolina, la hidrodesintegración es fundamental para la producción de diesel.

Figura. 3.4 Azufre obtenido de los diferentes procesos en la REE



Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

En ambos procesos la cuestión se enfoca en la selección de la materia prima alimentada. Mejorar la calidad del combustible no resolverá el problema de la contaminación a menos que se imponga un riguroso programa de inspección y mantenimiento para los vehículos viejos con motores a diesel. Los súper emisores del mundo del diesel son los motores viejos que han recibido un mantenimiento pobre, actualmente el azufre debe cumplir especificaciones y por eso es tratado en refinería.

el azufre que se obtiene del proceso hidrosulfuración (HDS) en forma de  $H_2S$  se lo lleva conjuntamente con otras corrientes de aguas y gases amargos en la REE, al proceso CLAUS para convertirlo en azufre elemental el cual tiene las siguientes característica ver (tabla 3.5)

Tabla 3.5 Especificaciones actuales para el azufre obtenido en la REE

<b>ESPECIFICACIÓN AZUFRE</b>		
<b>PUREZA (% PESO)</b>	MKK # S-1	99.9
<b>DENSIDAD, ( g/cm3)</b>		2.07
<b>MATERIA ORGANICA (% PESO)</b>	MKK # S-1	0.002
<b>CENIZAS (% PESO)</b>	MKK # S-1	0.018
<b>COLOR</b>		AMARILLO
<b>FORMA</b>		ESFERICA

Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

### 3.7.3 AROMÁTICOS

Los aromáticos son moléculas del combustible que contienen al menos un anillo de benceno. El contenido de aromáticos afecta la combustión y la formación de  $PM_{10}$  y de las emisiones de hidrocarburos poliaromáticos.

El contenido de aromáticos influye en la temperatura de la flama y, por lo tanto, en las emisiones de  $NO_x$  durante la combustión. La influencia del contenido de poliaromáticos en el combustible afecta la formación de  $PM_{10}$ ;  $PM_{2,5}$  y las emisiones de este tipo de hidrocarburos en el tubo de escape.

Un alto contenido de aromáticos en un combustible provoca la emisión de humos y de compuestos policíclicos aromáticos (HAPs), luego de la combustión, estos compuestos son altamente tóxicos y cancerígenos.

### **3.7.4 LUBRICIDAD**

Las bombas de diesel, a falta de un sistema de lubricación externa, dependen de las propiedades lubricantes del diesel para asegurar una operación apropiada. Se piensa que los componentes lubricantes del diesel son los hidrocarburos más pesados y las sustancias polares.

Los procesos de refinación para remover el azufre del diesel tienden a reducir los componentes del combustible que proveen de lubricidad natural. A medida que se reducen los niveles de azufre, el riesgo de una lubricidad inadecuada aumenta.

### **3.8 PRINCIPALES CONSUMIDORES DE DIESEL**

Los mayores consumidores de diesel son transportes terrestres y marinos a nivel mundial, y en baja medida en la industria.

El motor diesel es el más eficiente de todos los motores es por ello que su consumo se a generalizado a todo tipo de vehículos livianos y pesados. Y su costo por galos es prácticamente la mitad que el de una gasolina.

### **3.9 MATERIAS PRIMAS PARA DIESEL DESULFURADO**

Hidrógeno y diesel sin ningún sustituto.

#### **3.9.1HIDRÓGENO.**

El hidrógeno es un elemento químico representado por el símbolo H y con un número atómico de 1. En condiciones normales de presión y temperatura, es un gas di-atómico ( $H_2$ ) incoloro, inodoro, insípido, no metálico y altamente inflamable. Con una masa atómica de 1,00794 u, el hidrógeno es el elemento químico más ligero y es, también, el

elemento más abundante, constituyendo aproximadamente el 75% de la materia visible del universo.

Uno de los inconvenientes de los procesos que trabajan con  $H_2$  es conseguir este gas y el consumo en este proceso depende del peso molecular de la carga será mayor si es más pesada y si contiene compuestos de azufre y nitrógeno.

El  $H_2$  se consigue del proceso CCR que produce en promedio  $80 \text{ m}^3$  de  $H_2$  /  $\text{m}^3$  de carga; pero el consumo en el proceso de HDS es en promedio  $280 \text{ m}^3$  de  $H_2$  /  $\text{m}^3$  de carga; por lo que esta plantas tiene que ser construidas 4 veces más pequeñas.

En muchas refinerías es preciso recurrir a una producción independiente de  $H_2$  que resulta cara.

Figura 3.5 Presionamiento y recirculación; Gas incoloro, de bajo peso molecular.



Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

### 3.9.1.1 PROPIEDADES FÍSICAS DEL HIDRÓGENO ELECTROLÍTICO.

El hidrógeno electrolítico consta de las siguientes propiedades:

Tabla 3.6 Características del oxígeno

FORMA	GAS
COLOR	INCOLORO
GRADO ELECTROLÍTICO	(TÉCNICO)

Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

En refinería está en estado líquido a alta presión (20 Kg. /cm<sup>2</sup>).

### 3.9.1.2 IDENTIFICACIÓN DE LOS PELIGROS

No mezclar con gases oxidantes tales como oxígeno, flúor, cloro, etc. Extremadamente inflamable.

**Inhalación:** Puede causar asfixia. Los síntomas de asfixia pueden incluir la pérdida de consciencia o movilidad. La víctima puede no haberse dado cuenta de que se asfixia. Retirar a la víctima a una zona no contaminada llevando colocado un equipo de respiración autónomo de presión positiva. Mantener a la víctima caliente y en reposo. Llamar al médico. Aplicarle la respiración artificial, si es preciso.

## 3.10 SULFURO DE HIDRÓGENO H<sub>2</sub>S

Se encuentra con los gases del yacimiento y disuelto en pequeña proporción en el crudo (50 ppm en peso), pero se forma en el curso de las operaciones de refino (cracking catalítico, hidrosulfuración, cracking térmico) o por descomposición térmica de hidrocarburos sulfurados en el curso de la destilación.

En los años 50 se distinguían los crudos corrosivos de los crudos no corrosivos. Se clasificaban como corrosivos los crudos que contenían más de 6 ppm de H<sub>2</sub>S disuelto ya que más allá de este límite se observaba una corrosión sobre las paredes de los tanques de almacenamiento por formación de escamas de sulfuro de hierro pirofórico.

Por otra parte, en esa época no se tenía en cuenta el contenido en azufre total de los crudos, ya que la mayor parte de los que se producían y refinaban contenían menos del 1 % y sólo las naftas derivadas de los crudos corrosivos necesitaban un tratamiento de endulzamiento para que cumplieran las especificaciones en vigor. Actualmente se consideran «corrosivos» todos los crudos cuyo contenido en azufre sobrepasa el 1 %.

Figura 3.6 Molécula de ácido sulfhídrico



Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

### **3.11 PRINCIPALES SUBSTANCIAS CONTAMINANTES PRODUCIDAS POR LA COMBUSTIÓN DEL DIESEL**

Los gases de escape que descarga el motor diesel contienen varios componentes que son nocivos para la salud humana y el medio ambiente. La tabla 3.7 muestra los rangos típicos de materiales tóxicos, presentes en los gases de escape. Los valores menores pueden encontrarse en motores nuevos y limpios, y los valores altos en equipos antiguos.



Tabla 3.7 Rangos típicos de materiales tóxicos, presentes en las emisiones del motor pesado de diesel.

CO	HC	PM	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub>
vppm	vppm	g/m <sup>3</sup>	vppm	vppm
5-1500	20-400	0.1-0.25	50-2500	10-150

Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

### 3.11.1 ÓXIDOS DE NITRÓGENO (NO<sub>x</sub>)

Los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) se generan por la reacción del oxígeno y del nitrógeno bajo condiciones de alta presión y temperatura en el interior de cilindro del motor. El 95% de nitrógeno encontrado en el gas de escape forma el óxido nítrico (NO) que se produce en la cámara de combustión. El óxido nítrico se combina con el oxígeno en la atmósfera para formar dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>). Las emisiones de NO<sub>x</sub> son un serio problema medioambiental, por su participación en la formación del smog.

Los óxidos de nitrógeno, producen una enorme variedad de impactos sobre la salud y el medio ambiente, es un irritante de las vías respiratorias, puede exacerbar el asma y es susceptible de provocar incrementos de infecciones de las vía respiratorias, daña al pulmón y disminuye sus mecanismos de defensa, dejándolo más susceptible a alergias e infecciones tanto bacterianas como virales. En presencia de la luz solar reacciona con los hidrocarburos para formar contaminantes fotoquímicas como el ozono (O<sub>3</sub>). Además los NO<sub>x</sub> forman el ácido nítrico, que en presencia del

agua forman la lluvia ácida.

### **3.11.2 HIDROCARBUROS (HC)**

Los hidrocarburos (metano, etano, etileno, tolueno, benceno, terpeno, etc.) provienen de varias fuentes naturales, tales como la actividad bacteriana y los gases producidos por los yacimientos de gas. El principal hidrocarburo artificial es terpeno que se escapa de los yacimientos de petróleo y de las refinerías. Aproximadamente 20% de los hidrocarburos que se encuentran en el aire son artificiales; de esta cantidad, 75% proviene de los vehículos y 25% de las actividades industriales. Por otra parte, son los mayores contribuyentes del olor característico del diesel.

Los hidrocarburos tienen un efecto negativo en el ambiente, es un elemento importante del smog, además causan irritación de membranas de la mucosa en ojos, nariz y boca y sensación de ahogo.

### **3.11.3 HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (PAH)**

Los hidrocarburos aromáticos polinucleares (PAH) son hidrocarburos con dos o más anillos de benceno. Muchos compuestos de esta clase son conocidos como cancerígenos humanos. Los PAH en el escape diesel están divididos entre fases gaseosa y particulada. Los compuestos más nocivos de cuatro y cinco anillos están presentes en la porción orgánica del material particulado diesel (FOS).

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos tienen efectos cancerígenos, teratogénicos o mutagénicos.

### **3.11.4 MONÓXIDO DE CARBONO (CO)**

El monóxido de carbono (CO) se produce sobre todo a partir del metano (CH<sub>4</sub>) por

una reacción química con el oxígeno y los iones hidróxilos (generalmente en los pantanos y otras áreas de generación de metano). Las fuentes artificiales se relacionan con combustiones incompletas (tanto en los motores de los vehículos como en las industrias). El monóxido de carbono (que es inodoro) es muy tóxico para los seres humanos, puede acumularse en el ambiente y causar cefaleas, disnea y letargo, además tiene efectos sobre el sistema cardiovascular, sobre el sistema nervioso central, y es particularmente riesgoso en pacientes con angina o infarto, éste se une irreversiblemente a la hemoglobina y disminuye su capacidad para transportar oxígeno a los tejidos, por lo que afecta directamente la capacidad de trabajo físico e intelectual. También inhibe el sistema enzimático que metaboliza los fármacos, por lo que puede alterar la acción terapéutica de las drogas.

### **3.11.5 DIÓXIDO DE AZUFRE (SO<sub>2</sub>)**

El dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) se genera por el azufre presente en el combustible, y su concentración depende de la cantidad de azufre presente. Combustibles con bajo contenido de azufre (menor a 0,05 % en peso), se están introduciendo para motores diesel en Estados Unidos y Canadá. El dióxido de azufre es un gas tóxico incoloro, con la característica de emitir un olor irritante. La oxidación del (SO<sub>2</sub>) produce trióxido de azufre, precursor del ácido sulfúrico, responsable de las partículas de sulfato en las emisiones diesel. Los óxidos de azufre tienen un profundo impacto en el medio ambiente es la mayor causa de la lluvia ácida, en la salud de las personas provoca irritación de las vías respiratorias pudiendo generar cuadros crónicos de asma, bronquitis y enfisemas.

### **3.11.6 MATERIAL PARTICULADO (PM)**

El material particulado (PM) es un complejo agregado de materiales sólidos y líquidos. Su origen son partículas carbonadas, generadas en el cilindro del motor durante la combustión. Durante el proceso de combustión se forman moléculas de carbón (Partículas primarias), estas se combinan entre sí formando cadenas más grandes las cuales constituyen el hollín, el cual al salir por el tubo de escape absorbe otros contaminantes tales como, HC, sulfatos, etc., y constituyen las partículas en suspensión, las cuales si son menores que 0.5  $\mu\text{m}$  pueden ser absorbidas por los seres humanos ocasionando daños en los pulmones. Partículas mayores a 2  $\mu\text{m}$  son menos dañinas, pero afectan el tracto respiratorio. Éstas se refieren principalmente a los motores diesel.

Las partículas finas pueden ser aspiradas, entrando así a los pulmones. Las células del sistema se demoran meses o años para eliminar estas partículas del cuerpo. Algunas partículas no se eliminan y se acumulan en los pulmones y ganglios linfáticos. Personas con asma, enfermedades del corazón, y enfisema pueden empeorar su condición si se exponen a emisiones de diesel. Una exposición a largo plazo puede causar enfermedades pulmonares crónicas, cáncer al pulmón y también la muerte.

### **3.12 PRODUCTOS DEL PROCESO HDS**

Gasolina inestable

Diesel desulfurado

Acido sulfhídrico

Gas residual

El gas residual está compuesto mayoritariamente por hidrógeno  $H_2S$  e hidrocarburos ligeros.

La gasolina inestable se mezcla con la gasolina obtenida de las unidades de destilación atmosférica para su tratamiento.

### **3.13 TRATAMIENTO DE LOS SUBPRODUCTOS DE LA UNIDAD (HDS).**

Unidad de tratamiento de gas combustible U y U1

Unidad para tratamiento de aguas amargas Z y Z1

Unidades de recuperación de azufre S y S1

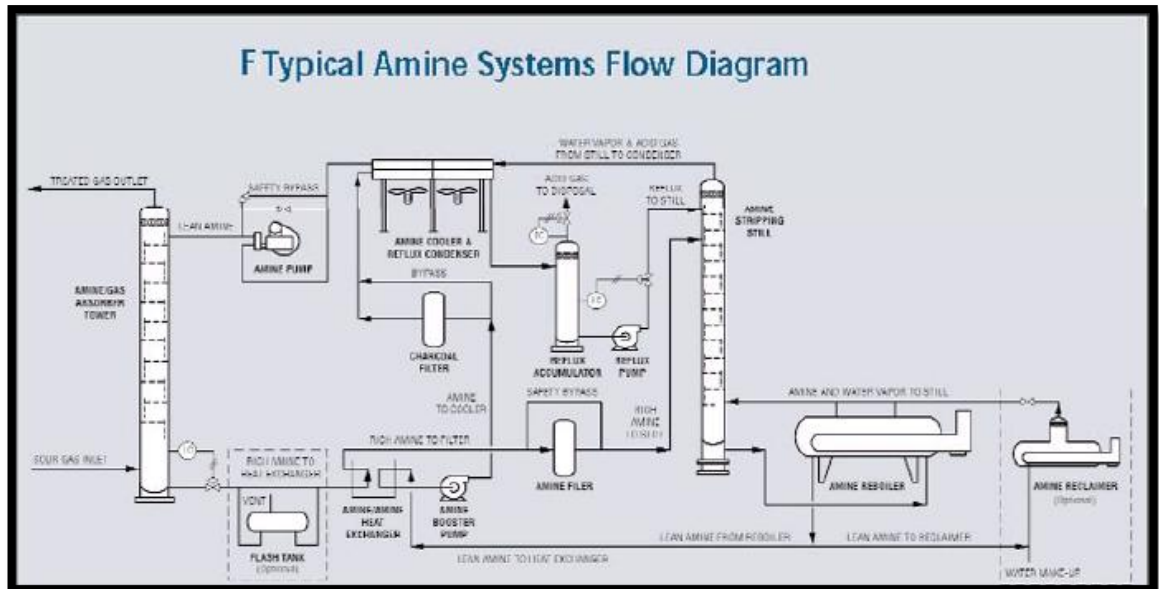
#### **3.13.1 UNIDAD DE TRATAMIENTO DE GAS COMBUSTIBLE U Y U1**

Existen 2 unidades para el tratamiento de gases (figura 3.7), una construida en la ampliación de 1987 y la segunda en la de 1997. La función de estas unidades es tratar el gas combustible, mediante la captura del ácido sulfhídrico existente en las diferentes corrientes provenientes de los procesos de refinación. Los principales aportes de gas son de las unidades de FCC, HDS, HDT y reductoras de viscosidad.

Debido a las diferentes presiones a las que se obtienen los gases, existen 2 sistemas de tratamiento, denominados de baja presión y de alta presión. El tratamiento es realizado en absorbedoras que utilizan DEA para la recuperación de  $H_2S$ , el cual es enviado a las unidades de recuperación de azufre. El gas con menor concentración de  $H_2S$  es enviado al sistema de combustibles para su distribución hacia los diferentes hornos y calderas de la refinería.

Estas unidades ayudan a disminuir la contaminación atmosférica, al evitar que los compuestos de azufre sean arrastrados en el gas combustible y que al combustionarse generen óxidos de azufre,  $SO_x$

Figura 3.7 Unidad para y tratamiento de gas combustible U y U1



Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

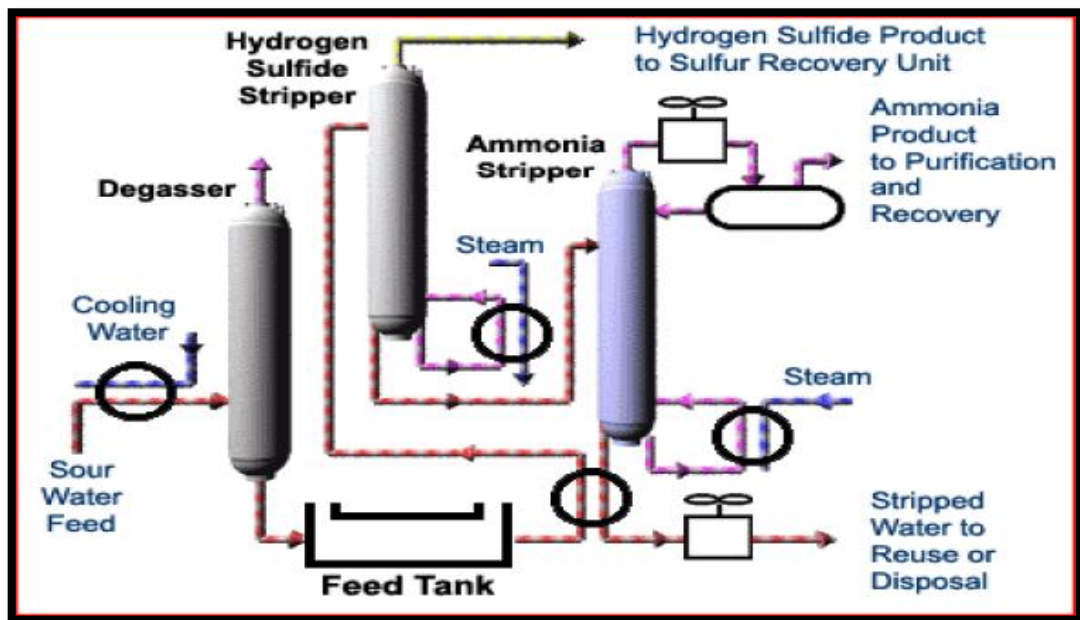
### 3.13.2 UNIDAD PARA TRATAMIENTO DE AGUAS AMARGAS Z Y Z1

Igualmente existen dos unidades, construidas en 1987 y 1997 para el tratamiento de las aguas amargas como muestra la figura 3.8, son provenientes de los procesos de destilación atmosférica, reductoras de viscosidad, FCC, HDT y HDS. Las aguas amargas, que se obtienen de la condensación del vapor alimentado para despojamiento en estos procesos, contienen disueltos principalmente gases como el ácido sulfhídrico y el amoníaco, los cuales son separados en una columna de despojamiento y enviados a la unidad de recuperación de azufre.

El agua despojada es reutilizada y enviada como agua de lavado a los sistemas de desalado del crudo y la unidad HDS como agua de lavado en el proceso de purificación del “Diesel Premium”.

Este proceso es realizado en una columna de despojamiento en la que se calienta el agua y se provoca el desprendimiento de estos gases.

Figura 3.8 Unidad para tratamiento de aguas amargas Z Y Z1



Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

### 3.13.3 UNIDADES DE RECUPERACIÓN DE AZUFRE S Y S1

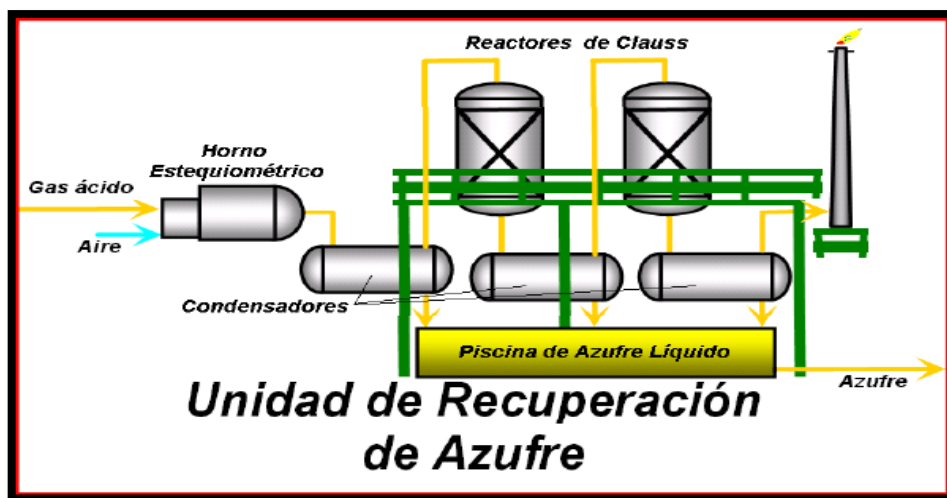
En estas unidades, mediante el proceso CLAUS, el gas rico en ácido sulfhídrico,  $H_2S$ , obtenido en las unidades de tratamiento de gases y aguas amargas, es transformado en azufre elemental, el mismo que se lo obtiene en forma líquida y es almacenado en piscinas a una temperatura alrededor de  $140^{\circ}C$ , a fin de evitar su solidificación.

La reacción principal que se controla en este proceso es la combustión del  $H_2S$ . Un tercio del  $H_2S$  es combustionado para formar el  $SO_2$ , el cual reacciona con dos partes restantes de  $H_2S$ , obteniendo azufre elemental en estado gaseoso. Estas reacciones son completadas en reactores con ayuda de catalizadores.

Posteriormente este azufre es condensado y almacenado en piscinas a una temperatura de 140° C, a la cual el azufre permanece en estado líquido.

Para la comercialización, el azufre es sometido al proceso denominado “peletización”, donde se lo obtiene en forma solida en forma de gránulos, el mismo que es almacenado en compartimientos al aire libre diseñados para este propósito.

Figura 3.9 Unidades de recuperación de azufre S Y S1



Fuente: Petroindustrial REE

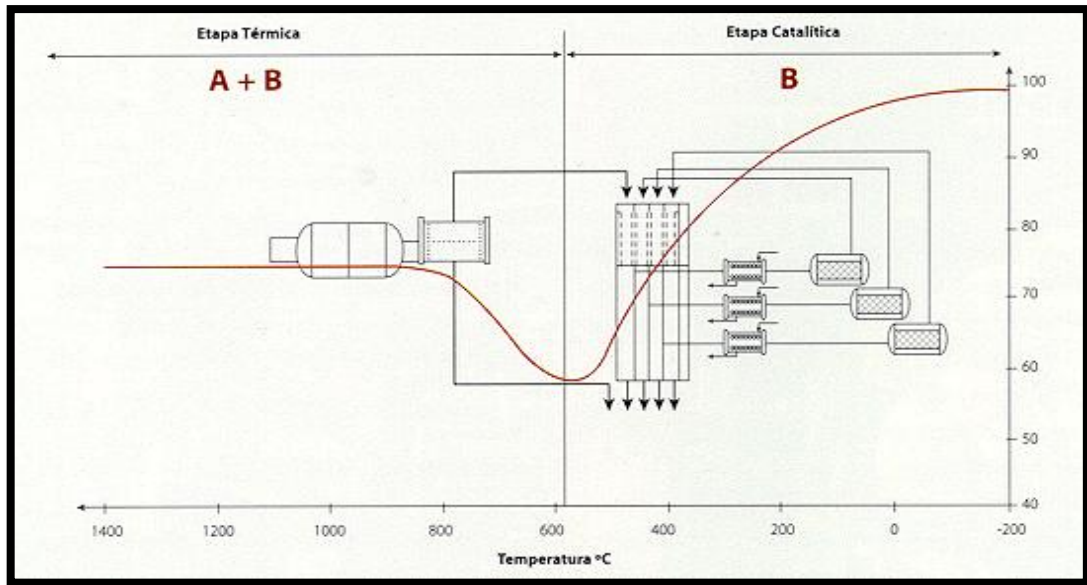
Elaborado por: Luis Acosta

### 3.13.3.1 REACCIÓN BÁSICA DEL PROCESO CLAUS

La recuperación del azufre contenido en los gases agrios de las corrientes de desecho incorpora valor económico a la producción obtenida en las refinerías. También contribuye a mejorar la calidad del aire, pues elimina la incineración del producto que actualmente se realiza a través de las antorchas de combustión de las refinerías.



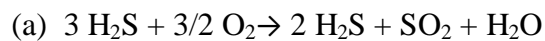
Figura. 3.10 Proceso Claus usado en la REE



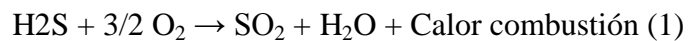
Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

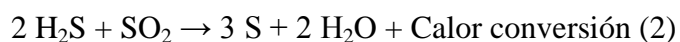
En este proceso la reacción principal es una oxidación equilibrada de H<sub>2</sub>S, según las siguientes ecuaciones:



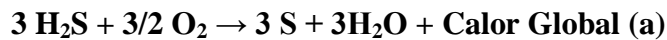
La conversión de H<sub>2</sub>S a azufre se basa en una combustión controlada con aire, donde 1/3 del H<sub>2</sub>S es oxidado a dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>):



El SO<sub>2</sub> reacciona con el H<sub>2</sub>S restante para formar azufre y vapor de agua de acuerdo a la reacción de Claus:

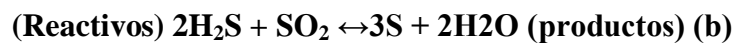


Sumando las reacciones indicadas arriba, la reacción neta es:



Como la reacción de Claus es exotérmica, significa que se genera calor en la reacción el incremento de temperatura es proporcional a la cantidad de vapor de azufre formado que se forma en el convertidor.

La reacción no puede avanzar más allá de cuando los reactivos, que se encuentran a la izquierda de la reacción, se acercan al equilibrio con los productos, que se encuentran a la derecha:



Las reacciones se desarrollan sucesivamente en dos etapas:

- Etapa térmica (a + b)
- Etapa catalítica (b)

La primera es un proceso térmico que se produce en un horno de diseño especial, a temperaturas que oscilan entre 900 y 1300°C. Aquí se logra una conversión de hasta el 70% en peso del azufre ingresado como carga a la unidad. Simultáneamente, el calor producido por la reacción se aprovecha para generar vapor de alta presión que reemplaza al producido por las calderas.

Una segunda etapa de recuperación se logra mediante la utilización de reactores catalíticos que completan la reacción y permiten elevar la conversión a niveles superiores del 96% sobre la carga original.

# **CAPÍTULO IV**

## **CAPÍTULO IV**

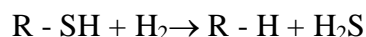
### **4 ANÁLISIS Y SOLUCIONES PARA EVITAR LA CONTAMINACIÓN AMBIENTAL POR MEDIO DE MEJORAS AL DIESEL PREMIUM APLICANDO EL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN (HDS), MEDIDAS Y NORMATIVA**

La contaminación ambiental se ha convertido en un problema muy serio en todo el mundo es por eso que por medio de análisis y mejoras en los diferentes procesos se busca optimizar la calidad del Diesel, reducir la contaminación y cumplir con las normas y estándares establecidos a nivel nacional y mundial.

#### **4.1 FACTORES QUE AFECTAN A LA HIDRODESULFURACIÓN**

El orden decreciente de la contaminación para motores de diesel cada vez es más exigente es por eso que el azufre máximo autorizado fue severamente disminuido en algunos países, lo que obliga a la obtención de una hidrodeshulfuración prácticamente total. Sin embargo este objetivo es imposible de alcanzar con los catalizadores usados en las presentes unidades industriales de hidrodeshulfuración (HDS), a menos que se usen severas condiciones de reacción, lo cual deberíamos entonces disminuir la calidad de los gasóleos.

La dificultad de obtener una intensa Hidrodeshulfuración (HDS) para gasóleos parece estar debida a la presencia de moléculas resistentes a la Hidrodeshulfuración, como es la molécula 4,6 dimetildibenzotiofeno (4,6DMDBT) Las reacciones deseadas en la unidad hidrodeshulfuradora (HD)S son las de hidrogénesis, que resultan del rompimiento del enlace C-S y su conversión a H<sub>2</sub>S e hidrocarburos, de acuerdo a la siguiente:



Estas reacciones son esencialmente irreversibles bajo condiciones industriales de reacción (340-425°C y 55-170 atm). Las constantes de equilibrio disminuyen al incrementarse la temperatura, confirmando la exotermicidad de la Hidrodesulfuración (HDS). La remoción de azufre ocurre con o sin la hidrogenación del anillo heterocíclico.

Las rutas que dan prioridad a la hidrogenación del anillo heterocíclico pueden ser afectadas por la termodinámica de la reacción, la hidrogenación tiene limitaciones termodinámicas a la temperatura que se lleva a cabo la Hidrodesulfuración (HDS) siendo así que las rutas vía hidrogenación pueden ser inhibidas a bajas presiones y alta temperaturas como efecto directo de las bajas concentraciones al equilibrio de los compuestos órgano sulfurados.

En diversos trabajos a nivel laboratorio, la elección del 4-6-dimetilbenzotiofeno (4-6-DMDBT) como molécula modelo esta soportada en el hecho de que es de las moléculas más difíciles de hidrodesulfurar y por tanto está presente en la segunda etapa del hidrotratamiento.

La baja reactividad de 4-6-DMDBT puede atribuirse al problema estérico que ocurre entre los grupos metilo de la molécula de dibenzotiofeno y los sitios activos del catalizador. Algunos autores han reportado que la hidrogenación de los dibenzotiofenos antes de la remoción del azufre facilita la reacción de HDS.

Otra ruta investigada para la HDS del 4-6-DMDBT ha sido utilizando catalizadores con base en zeolitas, en este caso la desulfuración parece efectuarse después de la migración del grupo metilo sobre la estructura del DBT.

## **4.2 PROPUESTAS PARA LA MEJORA DEL DIESEL PREMIUM**

Las posibilidades de innovaciones de los procesos se restringen a modificar condiciones de operación y al uso de más catalizador o de nuevos catalizadores más activos.

Otras opciones incluyen:

1. Mejorar la pureza del hidrógeno de alimentación mediante el uso de procesos de adsorción o de membranas, y mediante un mejor lavado del ácido sulfhídrico en el gas de reciclo, modificando el tiempo de residencia en el reactor.
2. La disminución de los compuestos poliaromáticos.
3. Nuevos distribuidores de vapor y líquido dentro del reactor para mejorar la eficiencia de la desulfuración.
4. Un mejor control de la temperatura del reactor mediante la inyección de hidrógeno.

En conclusión, a corto plazo, las innovaciones tecnológicas serán menores, y los nuevos estándares serán conseguidos con tecnologías actuales.

A mediano y largo plazo el uso de nuevas tecnologías parece prometedor. Una posible vía de mejora tecnológica lo constituye la destilación reactiva, que realiza la operación de HDS y separación de productos en una sola unidad de procesamiento, lo cual implica un considerable ahorro de energía y de costos de inversión. Otras opciones tecnológicas se centran en la eliminación del hidrógeno mediante la oxidación de los compuestos organo-sulfurados con ácido peroxiacético a temperaturas suaves y presión ambiente, mediante tecnologías de adsorción, desulfuración biológica.

#### **4.2.1 MEJORAS EN CATALIZADORES**

La hidrodesulfuración actual solo absorbe los tiofenos y benzotiofenos no logrando absorber los compuestos más difíciles (4MDBT y 4,6DMDBT), para ello a futuro se utilizarán mejores catalizadores capaces de absorber estas moléculas.

Los catalizadores de Ni-Mo (níquel molibdeno soportado en alumina) y Co-Mo (cobalto molibdeno soportado en alumina), son operados a las mismas condiciones de operación, el catalizador de Co-Mo es capaz de eliminar los compuestos fáciles de remover, teniendo baja dependencia con la presión parcial de hidrógeno; para él Ni-Mo es capaz de remover los compuestos de alto peso molecular, mostrando una alta dependencia a la presión parcial del hidrógeno ya que se inhibe el catalizador en la presencia de ácido sulfhídrico. El catalizador Co-Mo desulfura vía extracción directa al átomo de azufre, y él Ni-Mo desulfura vía pre-hidrogenación, la cual consiste en hidrogenar un anillo aromático seguido por la extracción del átomo de azufre.

#### **4.2.2 MEDIDAS A TOMAR POR LAS CIUDADES**

Las ciudades deben tomar medidas con respecto a la contaminación ambiental pero para que esto se dé primero se debe tener una idea de cuál es el problema real que los está afectando.

#### **PROBLEMAS**

Dificultad de los vehículos a diesel para cumplir con el límite de opacidad (60%), debido a:

Vetustez, tecnología inapropiada para 3000msnm, motores usados, mecánicas no disponen de datos de calibración para esta altura, vehículos nuevos no cumplen con

normas y la calidad del combustible aun no es la requerida para eliminar la contaminación.

### **4.3 NORMATIVA**

El diesel Premium debido a su calidad debe cumplir con varios requisitos, someterse a diversas pruebas que avalen su mejora en la HDS y pueda ser expendido en ciudades con alto nivel de contaminación como el distrito metropolitano de Quito.

#### **4.3.1 NORMATIVA NACIONAL E INTERNACIONAL APLICADA AL DIESEL PREMIUM**

Todas las normas nacionales que se mencionan han sido promovidas por el Municipio Metropolitano de Quito. Por esta razón tomaremos a esta ciudad para nuestro análisis ya que es la principal consumidora de Diesel Premium en el país.

#### **4.3.2 WORLDWIDE FUEL CHARTER**

La primera edición fue establecida en 1998, el propósito de esta asociación es promover la mayor comprensión de las necesidades de la calidad del combustible de las tecnologías del vehículo de motor y para armonizar calidad del combustible por todo el mundo de acuerdo con necesidades del motor y del vehículo. Importantemente, empareja especificaciones del combustible a las necesidades y a las capacidades de las tecnologías del motor y del vehículo diseñadas para los varios mercados en todo el mundo. En conclusión, la comercialización de vehículos se realiza en base a especificaciones técnicas de fábrica basadas en certificaciones aplicables en el país de origen



**Ejemplo:**

Los motores traen especificaciones técnicas de potencia, par-motor (torque) y consumo específico de combustible, fundamentadas en normas de certificación a nivel del mar, que no son aplicables a la altura de Quito, en donde se experimenta una pérdida de potencia y torque de hasta el 35%, así como un incremento del consumo específico de combustible

- la comercialización de vehículos y motores se hace sin estudios de rendimiento que incluyan el de habilidad de pendiente (gradeability) basados en la altura de Quito.
- no existen políticas de comercialización orientadas por requerimientos técnicos.
- la comercialización y el mantenimiento no poseen los datos de calibración para bombas de inyección a diesel adecuados a la altura de Quito.

**4.3.3 NORMA TÉCNICA ECUATORIANA INEN 1 489:99 CUARTA REVISIÓN PRODUCTOS DERIVADOS DEL PETRÓLEO. DIESEL REQUISITOS**

A continuación una breve descripción de la norma que controla las propiedades y requisitos del Diesel.

**OBJETIVO**

Esta norma establece los requisitos que debe cumplir el diesel que se comercializa en el país.

**DEFINICIONES**

**Diesel:** Es el combustible constituido por fracciones intermedias del petróleo.

**Diesel No 1:** Es el combustible utilizado en máquinas que requieren cambios frecuentes

**Diesel No 2:** Es el combustible utilizado para uso industrial y para motores de combustión interna de autoignición.

**NOTA:** Requisitos (tablas norma INEN 1489), Requisitos complementarios, inspección, apéndices, bases de estudio, información complementaria. Véanse en (anexo 11) norma INEN 1489:99 cuarta revisión completa.

#### **4.3.4 ENSAYO PARA DETERMINAR EL CONTENIDO DE AZUFRE, VASADO EN LA NORMA ASTM D-4294**

Método de prueba estándar para azufre en petróleo y productos derivados del petróleo con energía- dispersiva por espectrometría de fluorescencia de rayos x.

Este método de ensayo cubre la medición de azufre en hidrocarburos, tales como diesel, nafta, queroseno, los residuos, aceites lubricantes de base, aceites hidráulicos, los combustibles, aceites crudos, gasolina (todos sin plomo), y otros destilados. Además, el azufre en otros productos, tales como M-85 y M-100, se puede analizar utilizando esta técnica. El rango de concentración aplicable es 0,0150 a 5,00% en peso de azufre.

##### **Significado y Uso**

- Este método de ensayo proporciona una medición rápida y precisa de azufre total en productos derivados del petróleo con un mínimo de preparación de muestras. Un tiempo de análisis típico es de 2 a 4 minutos por muestra.
- La calidad de muchos productos del petróleo está relacionado con la cantidad de azufre presente. El conocimiento de la concentración de azufre necesario para la transformación. Existen también normas promulgada en federales, estatales y locales que restringen la cantidad de azufre presente en algunos combustibles.

- Este método de ensayo proporciona un medio para el cumplimiento de pliego de condiciones o los límites establecidos por las normas para el contenido de azufre de productos derivados del petróleo.
- Si este método de ensayo se aplica a las matrices de petróleo con significativamente diferente composición de la calibración de aceite blanco materiales incluidos en este método de ensayo, las precauciones y recomendaciones en la Sección 5 (anexo 10) se observa cuando interpretar los resultados.
- En comparación con otros métodos de ensayo para la determinación de azufre, El método de Prueba D 4294 tiene un alto rendimiento, la muestra mínima preparación, una buena precisión, y es capaz de determinar sulfuro en un amplio rango de concentraciones. El equipo especificado en la mayoría de los casos menos costoso que el requerido para métodos alternativos.

### **Procedimiento**

- Aunque la radiación X penetra a una corta distancia en la muestra, la dispersión de la célula de la muestra y la muestra puede variar. En consecuencia, el analista debe asegurarse de que el célula sea llenada con la muestra por encima de una profundidad mínima, en ese momento, más de relleno provoca un cambio insignificante en el contando tasa. En términos generales, llenando la taza de la muestra a menos por lo menos las tres cuartas partes de la capacidad de la célula de la muestra sean suficientes. Preparar la muestra de células, proporcionando la cabeza adecuada del espacio. Proporcionar un orificio de ventilación en la parte superior para evitar la inclinación de los rayos X, la película durante la medición de muestras volátiles. (Advertencia-Evite derramar líquidos inflamables en el interior del analizador.)

- Calibración del instrumento: calibrar el instrumento para el rango apropiado, siguiendo las instrucciones del fabricante. Normalmente, el procedimiento de calibración consiste en la creación de la instrumento para la grabación de la intensidad neta de azufre de rayos X, seguido mediante la medición de los estándares conocidos. Obtener dos lecturas en el estándar con el tiempo recomendado para el recuento instrumento de acuerdo a la Tabla 3 del (anexo 10). En el plazo mínimo, repetir el procedimiento utilizando células recién preparadas y porciones de dulce la norma. Una vez que todas las normas se han analizado, siga las instrucciones del fabricante para generar la curva de calibración óptima basada en la cuenta de azufre neto para cada estándar que se ha analizado en cuatro ocasiones. Inmediatamente después de realización de la calibración, determinar la concentración de azufre de uno o más de las muestras de calibración de verificación (ver 9.3) del (anexo 10). Los valores de medición deben estar dentro del 3% respecto a los valores certificados. Si este no es el caso, la calibración o estándares de calibración son medidas sospechoso y correctivas se debe tomar y la repetición de calibración. El grado de la matriz falta de coincidencia entre las muestras y las normas también deben ser en cuenta al evaluar una calibración.
- Análisis de muestras, no-Llenar la celda con la muestra a medir como se describe en 11.1 ver del (anexo 10).
- Antes de llenar la porta célula, puede ser necesario calentar muestras viscosas para que sean fáciles de verter en la célula. Asegúrese de que no queden burbujas de aire presente entre la ventana de la celda y la muestra de líquido. Medida de cada muestra (véase el cuadro 3 del anexo 10 para el recomendado contar las veces para los rangos específicos de concentración). Con el plazo mínimo, repetir la medición

utilizando una célula recién preparada y una nueva porción de la muestra. Obtener la media de las dos lecturas del contenido de azufre en lo desconocido muestra. Si la media de la lectura no está dentro de la concentración rango para que la calibración, repetir la medición de la muestra en duplicado utilizando la gama de soportes que el promedio de la muestra determinado.

**Nota: Para mayor información sobre este método de ensayo revisar la norma ASTM 4292 ubicada en el anexo 10.**

Figura 4.1 Espectrómetro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXRF) para análisis del azufre en productos de petróleo.



Fuente: Oxford Instruments

Elaborado por: Luis Acosta

#### 4.4 LOGROS NORMATIVOS A NIVEL LOCAL

- Ordenanza que regula la opacidad de las fuentes móviles a diesel.

- Ordenanza que prohíbe la comercialización de gasolina y diesel que no cumplen los límites permitidos.
- Ordenanza que regula las emisiones de las fuentes fijas de combustión.

#### **4.5 LEGISLACIÓN AMBIENTAL RELEVANTE**

A continuación se hablara de la ordenanza 213 del Distrito Metropolitano de Quito la cual exige el bajo contenido de azufre en el Diesel usado en esta ciudad.

##### **4.5.1 ORDENANZA 213 DEL DISTRITO METROPOLITANO DE QUITO**

Ya que esta ordenanza es en su totalidad aplicable al Diesel Premium y determina que este es el único producto que podrá ser expendido en esta ciudad por su bajo contenido de azufre y como medida para evitar la contaminación se a hecho un breve resumen de sus artículos en 5 secciones según su contenido. Empezando con el siguiente enunciado:

##### **4.5.1.1 DEL CONTROL DE LA CALIDAD DE LOS COMBUSTIBLES DE USO VEHICULAR EN EL DISTRITO METROPOLITANO Y LA REGULACIÓN DE SU COMERCIALIZACIÓN (ORDENANZA 213).**

Cabe recalcar que por motivo de tesis hemos realizado un breve resumen de los puntos más importantes y los que nos competen como investigación del Diesel Premium.

##### **4.5.1.1.1 SECCIÓN I ORDENANZA 213**

En esta sección se habla del control que se tiene en esta ciudad para que el Diesel pueda ser expendido.

##### **ÁMBITO DE APLICACIÓN**

*Art. II.382. -Para ejecutar el control en la calidad y la comercialización de los combustibles expendidos en el área de jurisdicción del Distrito Metropolitano de Quito*

*(DMQ) se verificará que las terminales de productos limpios de petróleo (TPL), públicas o privadas, expendan a las Comercializadoras y Estaciones de Servicio ubicadas dentro del Distrito Metropolitano, y éstas a su vez al usuario final, combustibles de uso automotor que cumplan con las Normas y Reglamentos Técnicos Ecuatorianos vigentes y con la normas que emita el Municipio del DMQ:*

*NTE INEN 935. Derivados del petróleo. Gasolina requisitos, y NTE INEN 1489. Derivados del petróleo. Diesel requisitos. Tabla correspondiente al Diesel de Bajo Contenido de Azufre; véase tablas con requisitos en INEN 1489:99 cuarta revisión (anexo 9). Lo pertinente de las normas técnicas señaladas se incluye en la Normas Técnicas para la Aplicación de la presente Ordenanza.*

*Art. II.382.1.- Se prohíbe por tanto, en el DMQ, el expendio de combustibles de uso automotor que no cumplan con los requisitos contemplados en las Normas Técnicas y Reglamentos Ecuatorianos mencionados en el Art. II.382.*

#### **4.5.1.1.2 SECCIÓN II ORDENANZA 213.**

Breve reseña de las leyes que controlan esta ordenanza.

#### **MARCO INSTITUCIONAL**

*Art. II.382.3.- Es competencia de la Agencia De Regulación y Control Hidrocarburífero (ARCH) definir, autorizar y verificar la utilización de marcadores de color adecuados para cada producto y coordinar con la DMMA la entrega de fotocopias de los certificados de calidad de cada uno de los siguientes lotes: Transferencia desde Petroindustrial-Refinería Esmeraldas (PIN-REE) y de recepción en Petrocomercial-Terminal Beaterio (PCO-TPLB), para el caso de*

*PETROECUADOR; y, Refinerías particulares que abastezcan total o parcialmente al Distrito Metropolitano de Quito. Despacho desde Terminales de Productos Limpios, los cuales deben ser realizados en presencia de funcionarios de la ARCH y un representante técnico de las Comercializadoras.*

#### **4.5.1.1.3 SECCIÓN III ORDENANZA 213**

En esta sección se habla de la calidad de los combustibles y organismos que lo controlan.

#### **CONTROL DE LA CALIDAD**

*Art. II.382.4.- Los combustibles que se comercialicen en el DMQ deberán contener marcadores de color que permitan realizar su control visual. Para el caso del diesel (diesel 2 y diesel Premium) los colorantes de cada uno de ellos deben ser tales que, una adulteración de cualquiera sobre el otro, genere un color diferente al original.*

*Art. II.382.6.- FILTRO INFORMÁTICO.- La DMMA coordinará ante la ARCH que en toda Terminal de Productos Limpios de Petróleo se incluya un filtro informático mediante el cual la facturación a la comercializadora solicitante se realice, sólo si se cumple el requisito, destino/tipo, o sea DMQ/Diesel Premium. Caso contrario no se realiza la facturación, venta y despacho de combustible.*

#### **4.5.1.1.4 SECCIÓN IV ORDENANZA 213**

En esta sección hablaremos de las sanciones en el caso de incumplimiento de esta ordenanza.

#### **DE LAS INFRACCIONES Y SANCIONES**

*Art. II.382.7.- Si cualquier Terminal de Productos Limpios de Petróleo, sea pública o privada, no tuviere existencia de diesel Premium, comunicará a la ARCH, con al*



*menos 48 horas de anticipación, para que ésta libere el filtro de facturación y se asegure la provisión de combustible diesel al DMQ y a la vez lo dé a conocer a la DMMA, quien mediante la CMA iniciará de inmediato la aplicación, a los productores, de la sanción detallada en el Artículo II.382.26, letra b del presente capítulo, para un volumen igual a la demanda diaria por los días de no provisión de diesel de bajo contenido de azufre.*

*Art. II.382.11.-Las muestras de combustibles serán tomadas de acuerdo a las normas técnicas ecuatorianas (NTE INEN 930: Petróleo crudo y sus derivados. Muestreo) vigentes para el propósito, y serán analizadas en laboratorios que determina la DMMA en función de su competencia en este campo. Los costos que demanden las pruebas analíticas serán cubiertos por la DMMA.*

*Art. II.382.20.- CUMPLIMIENTO DE REQUISITOS DE OPERACIÓN. Las Estaciones de Servicio públicas o privadas, sin perjuicio del cumplimiento de otros reglamentos, deben implementar y mantener en perfectas condiciones de operatividad, sistemas que garanticen la calidad del combustible expendido, unidades de filtración en el caso del diesel, además de mirillas de identificación del color del combustible en la manguera de cada surtidor, para efectuar el control visual del combustible que esté siendo despachado.*

*b) Las entidades públicas o privadas responsables de la producción, comercialización y despacho al usuario final de combustibles vehiculares, que han incumplido con las normas técnicas de calidad aplicables en el DMQ, serán sancionadas con 0.10 USD por galón de combustible distribuido, comercializado o expendido dentro del DMQ.*

#### **4.5.1.1.5 SECCIÓN V ORDENANZA 213**

En esta sección se hablara de las leyes y acuerdos económicos con quienes comercian el diesel en el Distrito Metropolitano de Quito.

#### **RECUPERACIÓN DE COSTOS**

*Art. II.382.28.- Las estaciones de servicio ubicadas dentro de la jurisdicción del Distrito Metropolitano de Quito, están sujetas al pago de un centavo de dólar por cada galón de combustible comercializado, exclusivamente para el segmento automotriz.*

# **CAPÍTULO V**

## CAPÍTULO V

### 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Después de una extensa investigación y análisis se llega a las siguientes conclusiones y recomendaciones.

#### 5.1 CONCLUSIONES

- El proceso de Hidrodesulfuración (HDS) no cambia las propiedades físicas del diesel como son el índice de cetano que es la capacidad de autoignición de este combustible, por tanto no necesita de procesos adicionales para mejorar este producto.
- Es de vital importancia ver alternativas o la creación de nuevas fuentes para el abastecimiento de  $H_2$  ya que el obtenido del proceso CCR solo produce la cuarta parte del consumo en el proceso de HDS.
- La Hidrodesulfuración de Diesel es de gran importancia en el país ya que en ciudades como el Distrito Metropolitano De Quito es el principal combustible para vehículos pesados que es expendido dentro de la ciudad porque cumple con las normas y estándares requeridos para su venta.
- El proceso de Hidrodesulfuración (HDS) debe ser mejorado debido a que al mezclarse el azufre, el nitrógeno, compuestos aromáticos, con el vapor de agua y el aire existente en la atmósfera se producen las precipitaciones ácidas (lluvia ácida), compuestas fundamentalmente por agua, ácidos sulfúrico y clorhídrico.
- La Hidrodesulfuración (HDS) es un proceso muy importante pues el diesel producido en la destilación atmosférica es de alto contenido de azufre el cual

debe ser removido para alcanzar la calidad de diesel Premium y ser consumido en los centros urbanos densamente poblados como el Distrito Metropolitano de Quito.

- La reacción principal que se produce en el proceso (HDS) es la ruptura de los enlaces entre el carbono y el azufre que en presencia del hidrógeno se obtiene  $H_2S$  pero en consecuencia se reduce el azufre del producto final que es un gran contaminante.
- El proceso HDS esta exclusivamente destinado a eliminar el azufre (que es una impureza oleofílica contaminante), es uno de los procesos más importantes en la refinación de crudo, que se encuentra en las fracciones del petróleo. Mientras más pesado sea el petróleo tiene una mayor fracción no volátil, así como un mayor contenido de azufre. Este último va aumentando con forme se llega al punto de ebullición de la fracción.
- En conclusión el azufre envenena los catalizadores, afecta a la calidad del Diesel y de los otros combustibles, pero sobre todo porque estos productos cuando se queman con los combustibles ocasionan problemas ecológicos muy graves como son la lluvia ácida, el smog fotoquímica material particulado calculado  $PM_{10}$  y  $PM_{2,5}$ .
- Otra razón para eliminar el azufre es que al ser encontrado en el motor al momento de la combustión, este se corroería y al mismo tiempo, al ser expulsados los gases, estos contaminan el ambiente.
- Para tener un gran nivel de hidrodesulfuración se deben tomar en cuenta los siguientes factores: la naturaleza de la fracción de petróleo a tratar (composición y tipos de compuestos de azufre presentes), de la selectividad y actividad del

tipo de catalizador utilizado (concentración de sitios activos, propiedades del soporte, etc.), de las condiciones de reacción (presión, temperatura, relación hidrocarburo/hidrógeno, etc.) y del diseño del proceso.

- El proceso de Hidrodesulfuración HDS se divide en una sección de reacción y una sección de separación por las que debe pasar el diesel de destilación primaria para ser reducido de 0.7%S a 0.05%S.
- El reactor que más se utiliza en estos procesos es el reactor de lecho fijo ya que la conversión máxima alcanzada por el reactor es del 80%. sus condiciones operativas son 300 – 350 °C y 100 a 3000 psig.
- Los catalizadores usados en la hidrodesulfuración para crudos pesados son diferentes a los utilizados para los ligeros, debido a que se utilizan a condiciones de reacción más severas ya que la presencia de asfaltenos desactiva el catalizador a un más rápido, el catalizador es sólido constituido por gg-alúmina como base impregnada con molibdeno, níquel y cobalto
- Como uno de los principales inconvenientes es el H<sub>2</sub> pues es muy complicado conseguir este gas y ya que una producción independiente de H<sub>2</sub> resulta demasiado cara se la obtiene de unidades como el proceso CCR que produce en promedio 80 m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub> / m<sup>3</sup> de carga; pero el consumo en el proceso de HDS es en promedio 280 m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub> / m<sup>3</sup> de carga; por lo que esta planta tiene que ser construidas 4 veces más pequeñas.
- El consumo en este proceso de H<sub>2</sub> depende del peso molecular de la carga será mayor si es más pesada y si contiene compuestos de azufre y nitrógeno.
- El Diesel Premium al momento de su producción deja como productos residuales Gasolina inestable, Ácido sulfhídrico, Gas residual que deben ser

tratados en las unidades de Tratamiento de gas combustible U y U1, Tratamiento de aguas amargas Z y Z1 y Unidades de recuperación de azufre S y S1 que son sub-procesos que evitan el desperdicio de estos residuos de la unidad HDS evitando así que existan más productos contaminantes y puedan ser usados en otras actividades.

- El 4-6-dimetilbenzotiofeno (4-6-DMDBT) como molécula modelo esta soportada en el hecho de que es de las moléculas más difíciles de hidrodesulfurar ya que se ha comprobado que esta molécula está presente en la segunda fase del proceso esto no permite una completa hidrodesulfuración y representa un gran problema contaminante.
- La pureza del hidrógeno de alimentación mejora la reacción y la eficiencia de la hidrodesulfuración ya que mediante el uso de procesos de adsorción o de membranas, y mediante un mejor lavado del ácido sulfhídrico en el gas de reciclado esto se hace modificando el tiempo de residencia en el reactor.
- El Ensayo de contenido de azufre nos arrojó como datos que después de someterse al proceso de hidrodesulfuración HDS el Diesel efectivamente reduce su contenido de azufre a 500 ppm de azufre cumpliendo con el estándar actual, normas nacionales e internacionales y demostrando la efectividad del proceso HDS.

## 5.2 RECOMENDACIONES

- El H<sub>2</sub>S debe ser continuamente removido, esto es recomendable ya que este gas es un inhibidor de las reacciones de HDS y envenena el catalizador.
- Es recomendable la hidrogenación del 4-6-dimetilbenzotiofeno (4-6-DMDBT) antes de la remoción del azufre ya que al realizar este proceso antes facilita la reacción de HDS.
- La Refinería Estatal de Esmeraldas debe darle la misma importancia a las unidades de sub-proceso para los residuos de HDS ya que estos ayudan a disminuir la contaminación atmosférica, al evitar que los compuestos de azufre sean arrastrados en el gas combustible y que al combustionarse generen óxidos de azufre.
- Es importante usar catalizadores que usen una mayor actividad catalítica y una mayor tolerancia a la desactivación ya que durante la reacción, el catalizador sufre de una desactivación particularmente cuando se usan con fracciones pesadas del petróleo que presentan un alto contenido de asfáltenos y metales esto sucede en especial con petróleo pesado que es el de mayor refinación en la actualidad.
- Los operadores de la unidad deben tener un control riguroso de la cantidad de hidrógeno que es inyectado al proceso para obtener una reacción correcta, controlar presiones y temperaturas en cada fase del proceso pues es muy importante para obtener un producto óptimo.



- Otra ruta recomendada para la HDS del 4-6-DMDBT ha sido utilizando catalizadores con base en zeolitas, en este caso la desulfuración parece efectuarse después de la migración del grupo metilo sobre la estructura del DBT.
- Disminuir los compuestos poliaromáticos, implementar nuevos distribuidores de vapor y líquido dentro del reactor para así mejoran la eficiencia del proceso de hidrodesulfuración.
- Se recomienda a las personas que están a cargo de la REE tomar en cuenta las nuevas tecnologías ya que a mediano y largo plazo el uso de estas parece prometedor. Una posible vía de mejora tecnológica lo constituye la destilación reactiva, que realiza la operación de HDS y separación de productos en una sola unidad de procesamiento, lo cual implica un considerable ahorro de energía y de costos de inversión.
- Es una buena alternativa el catalizador de base Níquel – Wolframio ya que este tiene Buena remoción de Azufre, nitrógeno y favorecen el hidrocracking eso es eficiente ya que reemplaza a los demás tipos de catalizador cumpliendo su misma función.
- Envenenamiento, consecuencia de la interacción química con la superficie catalítica por una molécula de veneno que se adsorbe fuertemente. Éste puede ser reversible (solo durante la presencia de los venenos en la mezcla suministrada), e irreversible; en esta última el catalizador es reemplazado por otro o es regenerado.
- Se recomienda que la corriente de H<sub>2</sub> nunca se reduzca en el momento del la Hidrodesulfuración ya que esto puede revertir la reacción o no permitir la hidrodesulfuración correcta.

## NOMENCLATURAS

HDS = Hi-Drode-Sulfuración (Hidrodesulfuración).

PPM = Partes por millón.

H<sub>2</sub> = Hidrógeno.

4,6DMDBT = 4, 6 Dimetildibenzotiofeno

H<sub>2</sub>S = Ácido sulfhídrico

DMQ = Distrito Metropolitano de Quito

ATM = Atmósferas de presión

PSI = Libra por pulgada cuadrada

API = American Petroleum Institute.

ASTM = American Society for Testing and Materials.

IC = Índice de Cetano.

RCC = Residuo de Cracking Catalítico.

REE = Refinería Estatal Esmeraldas.

ARCH = Agencia de Regulación y Control Hidrocarburífero.

INEN = Instituto Ecuatoriano De Normalización.

TPL = Terminal de productos limpios

PIN = Petroindustrial

PCO-TPLB = Petrocomercial - Terminal de productos limpios Beaterio.

Ni-Mo = Níquel – Molibdeno

Co-Mo = cobalto - Molibdeno

HC = Hidrocarburos.

BPD= Barriles por día

## **GLOSARIO**

**Asfáltenos:** Los asfáltenos son moléculas planas, poli aromáticas y poli cíclicas que contienen heteroátomos y metales, que existen en un estado de agregación en suspensión y están rodeados y estabilizados por resinas (agentes peptizantes); no son puros, ni son moléculas idénticas, que tienen una carga eléctrica y están poli dispersos. Los asfáltenos son compuestos polidispersos en grupos funcionales, peso molecular y estructura. El contenido de compuestos aromáticos en los asfáltenos está entre 40-60 %, con una relación atómica H/C de 1-1.2. Un alto porcentaje de los anillos aromáticos están conectados en la estructura intermolecular, y por esta razón las moléculas de asfáltenos presentan formas aplanadas.

**Catalizador:** Sustancia que modifica la energía de activación de un sistema reaccionante que se manifiesta en el incremento o decremento de la velocidad de reacción.

**CCR, Reformación catalítica:** cumple la función de re arreglar los hidrocarburos por medio de desintegración en catalizadores de platino-aluminio y bimetalico para producir gasolina de alto octano. Los productos de la unidad son: gasolina reformada de alto octano, hidrógeno, gas combustible y residuos ligeros como los propanos C3's y butanos C4's

**Coquificación:** Utilizar el calor para descomponer hidrocarburos de alto peso molecular, provenientes de los residuos del petróleo, para obtener un material quebradizo y poroso de alto valor comercial, llamado coque de petróleo.

**Craqueotérmico:** Rompimiento de moléculas a base de calor.

**Craqueo catalítico:** Proceso que por efecto de la temperatura y en presencia de un catalizador convierte el gasóleo obtenido de las unidades de destilación a vacío en productos como el LPG y gasolina de alto octano (alrededor de 94 RON)

**Craqueo:** Conversión térmica o catalítica tendiente a disminuir el peso molecular de hidrocarburos.

**Crudo:** Producto natural líquido o semilíquido, compuesto principalmente por hidrocarburos y otros componentes en menor proporción, tales como gas, agua, sedimentos y piedras areniscas, generalmente se encuentra en las formaciones porosas bajo tierra. Se clasifica de varias formas, entre las cuales las más generalizadas son: la naturaleza química, la densidad API, y el contenido de azufre.

**Desisohexanizadora:** La carga de fondos procedente de la Debutanizadora ingresa a la columna y es separada en dos cortes: por la parte superior es separada la nafta liviana, arrastrando consigo los isohexanos, mientras que por la parte inferior se extrae la nafta pesada.

**Desbutanizadora:** Se refiere a una columna de destilación para separar butanos de una corriente (por ejemplo, de nafta)

**Deshidrogenación:** Se entiende por des hidrogenación la pérdida de átomos de hidrógeno (generalmente un par) por parte de una molécula orgánica.

**Destilación:** Proceso físico al que se somete al petróleo para separar sus distintas fracciones, las que se diferencian por sus temperaturas de ebullición. Se clasifica en dos tipos: destilación atmosférica y destilación al vacío.

**Destilación atmosférica:** Proceso de destilación del petróleo a presión atmosférica.

**Destilación a vacío:** Proceso de destilación del crudo reducido a presiones inferiores a la atmosférica.

**Diesel:** Combustible constituido por fracciones intermedias del petróleo.

**Diesel Premium:** Combustible utilizado en motores de alto régimen que requieren de bajo contenido de azufre.

**Fotoquímica:** Parte de la química que estudia la interacción de las radiaciones. Elativo a la acción química de la radiación lumínica

**Fuel oil:** Combustible para uso industrial que resulta de las mezclas de diversas fracciones pesadas del petróleo.

**Gasóleo:** Destilados obtenidos en el proceso de destilación al vacío.

**Hidrodesulfuración (HDS):** Proceso para remover azufre de las moléculas, utilizando hidrógeno bajo presión y un catalizador.

**Hidrodesulfuración (HDT):** Esta planta fue construida en la última ampliación, su función es la de purificar la nafta pesada para el proceso de reformación ya que, este proceso utiliza un catalizador que es sensible a ciertos contaminantes, como el azufre, nitrógeno, agua, compuestos halogenados, hidrocarburos insaturados y ciertos metales.

Este proceso se realiza en presencia de hidrógeno y un catalizador, a fin de lograr la desulfuración, des nitrificación, hidrogenación y eliminación de metales. Con estas reacciones, estos contaminantes son reducidos a niveles inferiores a un ppm.

De este proceso se obtiene la nafta hidrotratada y gas amargo que es enviada a la unidad de tratamiento de gases.

**Hidrocarburo:** Los hidrocarburos son compuestos orgánicos binarios constituidos solamente por el carbono (C) e hidrógenos (H).

**Hidroprocesos:** Son procesos donde se hace reaccionar hidrógeno con hidrocarburos insaturados (olefinas y aromáticos) transformándolos en saturados (parafínicos y nafténicos). Además el hidrógeno reacciona con compuestos de azufre, nitrógeno y

oxigenados transformándolos en ácido sulfhídrico ( $\text{SH}_2$ ), amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

**Ignición:** Acción y efecto de iniciarse una combustión, en un combustible la acción de mantenerlo encendido

**Industrialización:** Fase de las operaciones hidrocarburíferas que se dedica a la separación física, térmica y química de petróleo crudo en sus fracciones de destilación mayores para producir productos y derivados de petróleo que pueden ser comercializados directamente o utilizados como materia prima en otras industrias.

**Inhibidor:** Sustancia química que interfiere en una reacción química, como la precipitación.

**Jet-Fuel:** Combustible que se obtiene de la mezcla de hidrocarburos obtenidos de la destilación del petróleo, se utiliza como fuente de energía en aviones de turbinas.

**Lluvia ácida:** Se denomina lluvia acida a un tipo de desastre natural caracterizado por la precipitación pluvial que, según estudios bioquímicos, presenta un pH o grado de acidez menor a 5.65 (atención: también puede presentarse como nieve, niebla, roció, etc.). Esto es así porque las sustancias químicas que se encuentran suspendidas en la atmósfera precipitan junto con el agua. La mayoría de estas sustancias ácidas provienen de las centrales térmicas aunque también están presentes los resultantes de la combustión de combustibles fósiles como por ejemplo aquellos utilizados en los motores a explosión. Este problema ecológico se remonta a los inicios de la Revolución Industrial, incrementando los niveles de smog ácido desde ese momento que por mecanismos eólicos (vientos) son depositados o transferidos a zonas alejadas no industrializadas. El comienzo de los estudios y la denuncia de este problema, por pertenecer a un área ampliamente afectada, son los países del norte de Europa.

**Merox:** unidades de tratamiento, son diseñadas para mejorar la calidad de la gasolina, el LPG y el Jet fuel. Su función es transformar los productos nocivos de azufre y su disminución en los productos terminados. El nombre de estos procesos se deriva de su función; MERcapthanOXidation. (Oxidación de mercaptanos).

**Molécula:** Es la parte más pequeña de una sustancia que conserva sus propiedades químicas, y a partir de la cual se puede reconstituir la sustancia sin reacciones químicas. De acuerdo con esta definición, que resulta razonablemente útil para aquellas sustancias puras constituidas por moléculas, podrían existir las "moléculas monoatómicas" de gases nobles, mientras que las redes cristalinas, sales, metales y la mayoría de vidrios quedarían en una situación confusa

**Nafta:** Producto derivado del petróleo que no contiene aditivos, se obtiene en el proceso de destilación atmosférica o del gas natural, cuyo rango de destilación está comprendido entre 30°C y 190°C.

**Proceso Claus:** El proceso consiste en transformar el H<sub>2</sub>S en azufre por la combustión del gas ácido por la reacción de Claus en presencia de un catalizador. El azufre vapor se condensa y almacena en forma líquida o sólida.

Los rendimientos son del 90 al 97 %

Los humos que contienen trazas de SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, COS y CS<sub>2</sub> se envían generalmente a un tratamiento de acabado antes de ser incinerados.

El rendimiento global de la operación es del 99,5 al 99,8 % en peso, según el tipo de acabado utilizado.

**Pulverización:** Procedimiento por el cual un líquido es reducido a diminutas partículas y expulsado con fuerza al exterior.

**Punto de ebullición:** Temperatura a la cual un combustible líquido hierve bajo condiciones normales.

**Refinación:** Conjunto de procesos mediante los cuales los hidrocarburos constitutivos del petróleo se separan y se transforman individualmente o en fracciones, para su posterior aprovechamiento.

**Refinería:** Instalación industrial destinada al procesamiento de petróleo.

**Reformación:** Conversión termo-catalítica de naftas en otras de mayor número de octano.

**Unidad FCC (Cracking Catalítico Fluidizado):** unidad en la cual los gasóleos producidos en la destilación al vacío sirve esencialmente de carga en este proceso, el cual cumple la función de romper los hidrocarburos del gasóleo con ayuda de un catalizador que normalmente es de compuestos de sílice-aluminio.

Unidades catalíticas: Aquellas en las cuales la reacción química se acelera o se retarda por contacto con un catalizador.

**Volátil:** Se aplica a la sustancia que se transforma fácilmente en vapor o en gas cuando está expuesta al aire: la gasolina es una sustancia volátil.

**Oleoducto:** Son las tuberías que sirven para transportar petróleo crudo, el que contiene un mínimo de impurezas.

**Contaminación:** Proceso por el cual un ecosistema se altera debido a la introducción por parte del hombre de elementos, sustancias y/o energía en el ambiente hasta un grado capaz de perjudicar su salud, atentar contra los sistemas ecológicos y organismos vivientes, deteriorar la estructura y características del ambiente o dificultar el aprovechamiento racional de los recursos naturales.



**Agua y sedimento:** Contenido de sólidos y agua presentes en el petróleo y sus derivados en forma de emulsión y que se mantienen fijos o pueden ser separados mediante procedimientos físicos o fisicoquímicos.

**Corrosión a la lámina de cobre:** Método cualitativo que se utiliza para evaluar la tendencia de un producto a corroer.

**Curva de destilación:** Representación gráfica de las temperaturas de vaporización registradas en función del porcentaje por masa o volumen de un producto destilado de petróleo.

**Densidad relativa:** Relación entre la densidad del producto considerado y la del producto estándar, determinada bajo condiciones normales.

**Densidad API:** Escala arbitraria relacionada con la densidad relativa del petróleo determinada a 15,6/15,6°C (60/60°F) y definida por la ecuación:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\text{Densidad Relativa (15,6/15,6}^{\circ}\text{C)}} - 131,5$$

**Índice de cetano:** Medida aproximada del número de cetano de un combustible diesel (sin aditivo), calculado a partir de la densidad y la temperatura media de destilación.

**Número de cetano:** Valor convencional que expresa la medida del rendimiento de ignición del Diesel, que se obtiene de la comparación con combustibles de referencia, mediante equipos estandarizados.

## **BIBLIOGRAFÍA GENERAL**

1. J.P. Wauquier; El Refino Del Petróleo; Petroleó Crudo, Productos Petrolíferos, Esquemas De Fabricación.
2. Howard B. Bradley; Professional/Technical Training Consultant; Petroleum Engineering Handbook; Society of Petroleum Engineers Richardson, TX, U.S.A.
3. Luis A Calle G; Química y Características del Petróleo y Productos Básicos; Manual de estudio UTE.
4. Energy Information Administration, 2001. The transition to ultra-low sulfur diesel fuel. Cap. 3. Desulfuration technology. Department of Energy. Washington DC.
5. Sheider J. Seader J. Lewin R Whiley J. 2008. Process Design Pinciples. Wiley New York.
6. Kabe, T., Aoyama, Y., Wang, D., Ishihara, A., Qian, W., Hosoya, M. y Zhang, Q., 2009. Effects of H<sub>2</sub>S on hydrodesulfuration of dibenzothiophene and 4, 6 - dimethyldibenzothiophene on alumina-supported NiMo and NiW catalyst. App. Catalysis A, 209, 237-247.
8. Douglas J.M. 2008. Conceptual Design of Chemical Processes. McGraw-Hill. New York.
9. Ordenanza 213 del Distrito Metropolitano de Quito
10. <http://es.wikipedia.org/wiki/Hidrodesulfuraci%C3%B3n>
11. [http://www.oni.escuelas.edu.ar/2002/buenos\\_aires/petoleo-y-gas/html/hidrod.htm](http://www.oni.escuelas.edu.ar/2002/buenos_aires/petoleo-y-gas/html/hidrod.htm)
12. <http://www.gustato.com/petroleo/claus.html>
13. <http://www.envisionsys.com/simulations/simulations-refineries/hds-diesel>
14. <http://es.wikipedia.org/wiki/Azufre>
15. [http://es.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido\\_sulfo%C3%ADrico](http://es.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido_sulfo%C3%ADrico)

16. [http://www.hielscher.com/es/oil\\_desulfurization\\_01.htm](http://www.hielscher.com/es/oil_desulfurization_01.htm)
17. [http://www.ugr.es/~iquimica/PROYECTO\\_FIN\\_DE\\_CARRERA/lista\\_proyectos/p155.htm](http://www.ugr.es/~iquimica/PROYECTO_FIN_DE_CARRERA/lista_proyectos/p155.htm)
18. <http://www.uclm.es/profesorado/afantinolo/curso%20de%20catalisis/Puertollano%202007/Segunda%20ponencia.pdf>

# **ANEXOS**

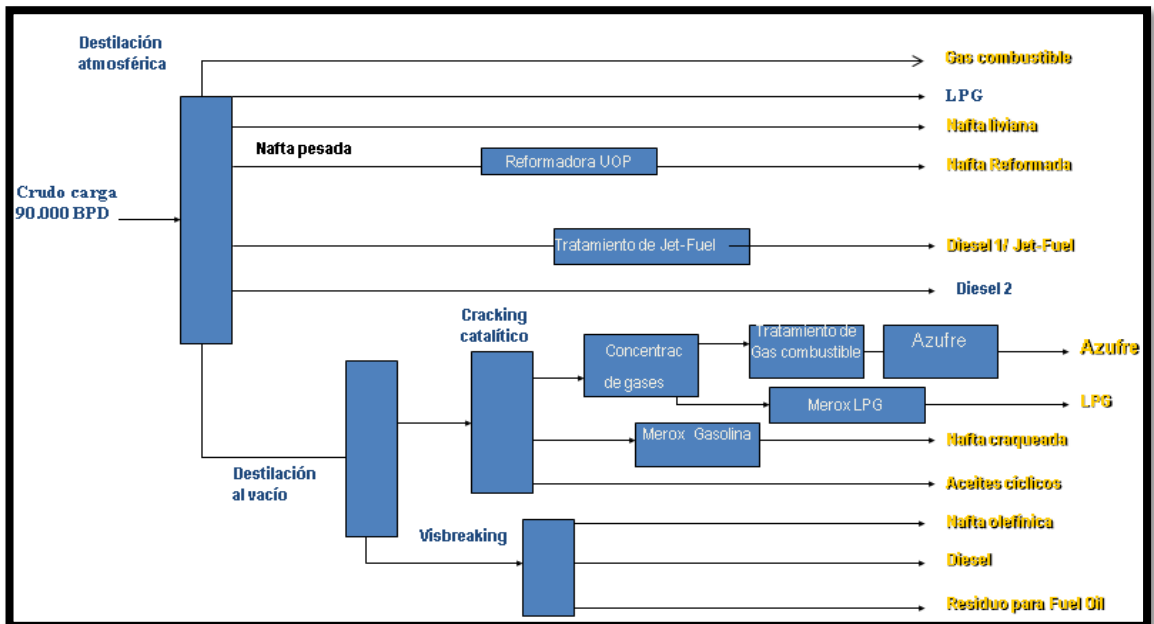
**Anexo 1.** Toma muestra de la unidad HDS.



Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

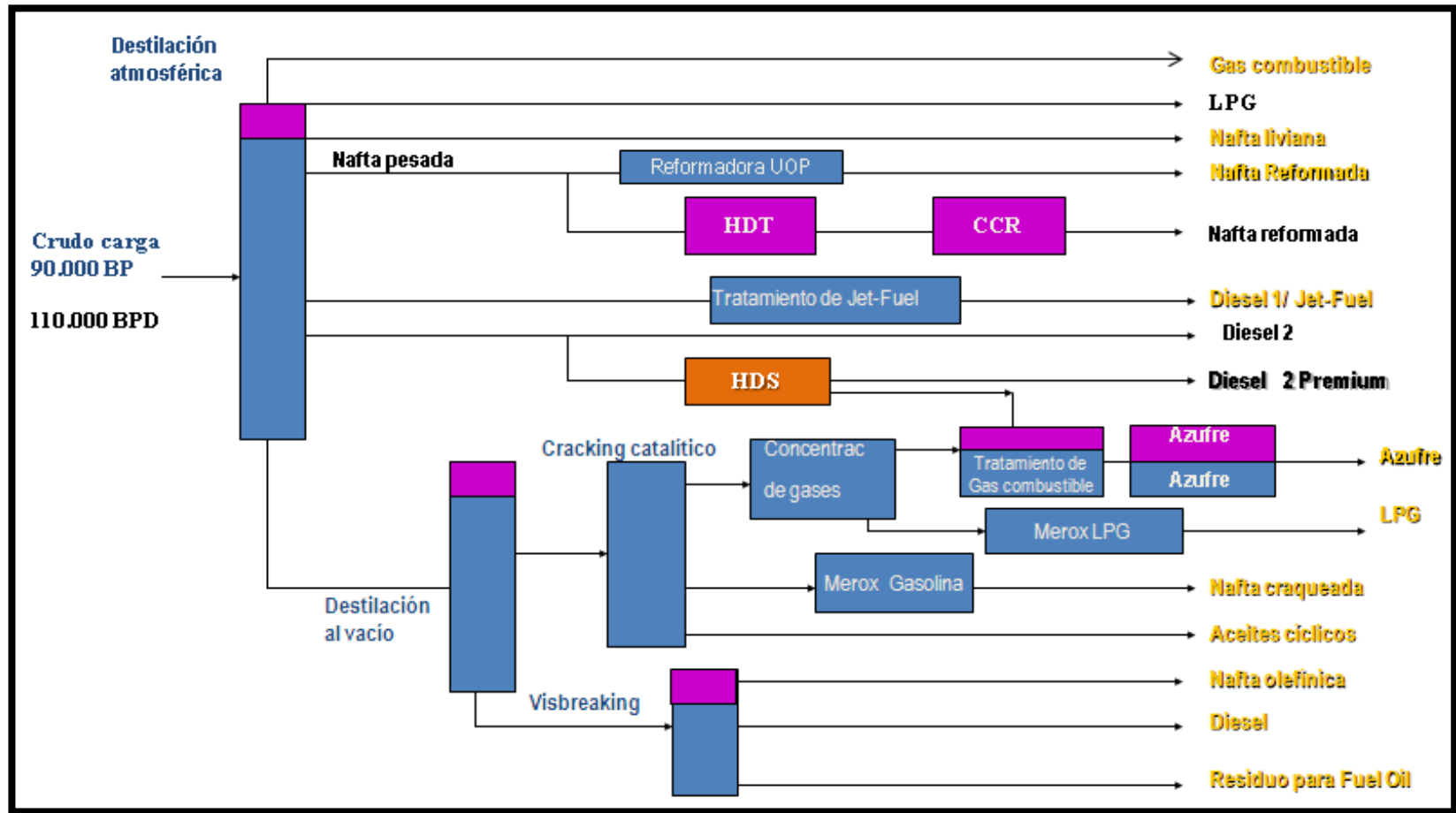
**Anexo 2.** Esquema de refinación de la REE antes de la ampliación de 1997.



Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

**Anexo 3.** Esquema de refinación de la REE después de la ampliación de 1997, ya implementado el proceso HDS.



Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

**Anexo 4.** Chimenea del proceso Hidrodesulfuración (HDS).



Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

**Anexo 5.** Planta HDS en la Refinería Estatal de Esmeraldas.



Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta



**Anexo 6.** Incinerador planta de azufre en la Refinería Estatal de Esmeraldas.



Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

**Anexo 7.** Peletizadora de azufre elemental en la Refinería Estatal de Esmeraldas.



Fuente: Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

Anexo 8. Análisis de crudo obtenido en el oriente ecuatoriano por Agip Oil Del Ecuador




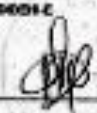
UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR		FACULTAD DE INGENIERÍA, CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICA		ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA		DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN	
INFORME DE RESULTADOS				PETRÓLEO			
				Informe N°	10-02-03-P-1		
				Fecha	2010-02-24		
<b>Referencia:</b>	<b>OT: 10-02-03-P</b>						
<b>Atención:</b>	Ing. Stalin Heredia						
<b>Empresa:</b>	<b>CENTRO DE FACILIDADES DE PRODUCCIÓN (CPF) AGIP OIL DEL ECUADOR, CIUDAD DEL PUYO</b>						
<b>Dirección:</b>	Centro de Facilidades de Producción (CPF) del Puyo						
<b>Tipo de ensayos:</b>	Físico químicos						
<b>Tipo de muestra:</b>	CRUDO						
<b>Identificación de la muestra:</b>	Crudo proveniente del centro de facilidades de producción (CPF) (30-01-2010)						
<b>Descripción de la muestra:</b>	Muestra en envase de vidrio con tapa rosca de color negro						
<b>Fecha de ingreso de muestra:</b>	01-02-2010						
<b>Código de la muestra:</b>	OE-10-02-03-P-1						
<b>Fecha de realización de ensayos:</b>	01-02-2010/23-02-2010						
ENSAYO	UNIDAD	NORMA	RESULTADOS				
Gravedad Específica	-	ASTM D 1298	0,9352				
Densidad API a 60°F	°API	ASTM D 1298	19,8				
Azufre	%P	ASTM D 4294	2,2557				
Residuo de Carbón Conradson	%P	ASTM D 189	9,971				
Presión de Vapor Reid	kPa	ASTM D 323	12,01				
Punto de vertido	°C	ASTM D 97	- 13,0				
Asfaltenos en C7	%P	ASTM D 3279	13,18				
Cenizas	%P	ASTM D 482	0,099				
Factor de Caracterización KUOP	-	UOP 375	11,7				
Viscosidad Cinemática <sup>(1)</sup> a 104 °F	cSt	ASTM D 445	191,8				
Viscosidad Cinemática <sup>(1)</sup> a 122°F	cst	ASTM D 445	122,0				
Sedimento Básico y Agua, BSW	%V	ASTM D 4006+ASTM D 473	0,322				
Destilación Hempel							
Rango de Temperatura(°C)							
Punto Inicial 46							
			0				
50			0,4				
75			3,0				
100			3,4				
125			4,9				
150			7,6				
175		ASTM D 285	10,6				
200			14,0				
225			17,8				
250			22,3				
275			28,7				
300			48,4				
Punto Final 325							
			72,6				
Volumen	Destilado		68,24				
	Residuo		22,61				
	Pérdidas		9,16				
<b>Observaciones:</b> (1) Incertidumbre asociada a la medida de la Viscosidad Cinemática U= ± 64,02 cst (K=2)							
<b>Condiciones Ambientales.-</b> Presión: 544,2 mmHg; Temperatura: 23,1 °C							
Realizado Por: CEG	Revisado Por:		Aprobado Por:				
Ing. Renán Criollo, MSc. RESPONSABLE TÉCNICO			Ing. Andrés De La Rosa., MSc DIRECTOR DEL DPEC				
ADVERTENCIA: EL USUARIO DEBE EXIGIR EL ORIGINAL. EL DPEC NO SE RESPONSABILIZA POR DOCUMENTOS FOTOCOPIADOS.							
Dirección: Francisco Viteri s/n y Gilberto Gato Sobral Teléfono: 2904794 / 2544631 ext. 104 Fax: 2529676 E-mail: dpec@fing.uce.edu.ec QUITO - ECUADOR							

Fuente: Laboratorio de petróleos de la facultad de ingeniería química Universidad

Central Del Ecuador.

Elaborado por: Luis Acosta

Anexo 9. Análisis de calidad para diesel N°2 de bajo contenido de Azufre en la REE.

 INSTITUTO ECUATORIANO DE CALIDAD DE LA COORDINACIÓN GENERAL DE CALIDAD		E-GAM-03-F367 FECHA MUESTRA: 2010/08/24 NÚMERO: 0903-2010			
<b>CERTIFICADO DE CALIDAD</b>					
COORDINACIÓN GENERAL CONTROL DE CALIDAD			MUESTRA:		
CLIENTE: COORDINACIÓN GENERAL DE PROGRAMACIÓN, TRANSFERENCIA Y ALMACENAMIENTO			DIESEL 2		
ORIGEN MUESTRA: Y-18029			MUESTRA: MTE MEN 1492-99		
FECHA MUESTRA: 2010/08/24		FECHA ANÁLISIS: 2010/08/24			
REQUISITOS	UNIDAD	METODO	ESPECIFICACION	RESULTADO	
Punto de Inflamación	°C	ASTM D569	18	-	75
Agua y Sedimento	%	MTE MEN 1004	-	0.00	0.00
Acidez total (antes y después de neutralización)	%	ASTM D155	-	0.01	0.00
Cenizas	%	MTE MEN 1001	-	0.04	0.00
<b>Destilación:</b>					
50%	°C	MTE MEN 1002	REPORTAR	REPORTAR	278
50%	°C	MTE MEN 1002	-	300	347
Viscosidad a 37.8 °C	mm <sup>2</sup> /s	ASTM D156	2.5	8.5	3.50
Azufre	%	MTE MEN 1003	-	0.29	0.054
Comodón a la lámina de cobre		MTE MEN 1007	-	No. 3	1a
Índice de Cetano calculado		MTE MEN 1008	41	-	52.2
Densidad relativa a 15.6/15.6 °C		MTE MEN 1010-01-02	REPORTAR	REPORTAR	0.8423
Densidad API a 15.6 °C	°API	MTE MEN 1010-01-02	REPORTAR	REPORTAR	35.5
Asfalténos	%	ASTM D 2006-02	REPORTAR	REPORTAR	0.0
Color		MTE MEN 1009	REPORTAR	REPORTAR	0.4
Información sobre Condiciones Específicas de los Métodos de Ensayo (opcional):				37.840PT	
 <b>E.P. PETROECUADOR</b> INSTITUTO ECUATORIANO DE CALIDAD		Observaciones Generales: CERTIFICADO: Que es copia del documento que aparece en el Artículo 1.º General. Exención:			
		Coordinador General Control de Calidad  Delegado DEVD-E 			
NOTA: LOS RESULTADOS SE REFEREN ÚNICAMENTE A LOS DATOS ENTREGADOS A ANALIZAR. ESTE INFORME NO DEBERÁ REPRODUCIRSE MÁS QUE EN SU ORIGINAL, SIN LA AUTORIZACIÓN POR ESCRITO DE QCECAL.					
Dirección: Milagro P12 Vía Nacional Tumbaco - QUITO - Ecuador Tel: (02) 209181 Fax: (02) 209181 Apartado: 228 Guayaquil - Ecuador					
<b>Petroecuador</b>					

Fuente: Laboratorio Petroindustrial REE

Elaborado por: Luis Acosta

**Anexo 10.** Norma ASTM D 4292 – 03: Método de prueba estándar para azufre en petróleo y productos derivados del petróleo con energía-dispersiva por espectrometría de fluorescencia de rayos x.



Designation: D 4294 – 03

An American National Standard

## Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation D 4294; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

*This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense.*

### 1. Scope\*

1.1 This test method covers the measurement of sulfur in hydrocarbons, such as diesel, naphtha, kerosine, residuals, lubricating base oils, hydraulic oils, jet fuels, crude oils, gasoline (all unleaded), and other distillates. In addition, sulfur in other products, such as M-85 and M-100, may be analyzed using this technique. The applicable concentration range is 0.0150 to 5.00 mass % sulfur.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard. The preferred concentration units are mass % sulfur.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.* For specific warning statements, see Section 7.

### 2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards:*<sup>2</sup>

D 3120 Test Method for Trace Quantities of Sulfur in Light Liquid Petroleum Hydrocarbons by Oxidative Microcoulometry

D 4057 Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products

D 4177 Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products

E 29 Practice for Using Significant Digits in Test Data to Determine Conformance with Specifications

### 3. Summary of Test Method

3.1 The sample is placed in the beam emitted from an X-ray source. The resultant excited characteristic X radiation is measured, and the accumulated count is compared with counts

from previously prepared calibration standards that bracket the sample concentration range of interest to obtain the sulfur concentration in mass %.

### 4. Significance and Use

4.1 This test method provides rapid and precise measurement of total sulfur in petroleum products with a minimum of sample preparation. A typical analysis time is 2 to 4 min per sample.

4.2 The quality of many petroleum products is related to the amount of sulfur present. Knowledge of sulfur concentration is necessary for processing purposes. There are also regulations promulgated in federal, state, and local agencies that restrict the amount of sulfur present in some fuels.

4.3 This test method provides a means of compliance with specifications or limits set by regulations for sulfur content of petroleum products.

4.4 If this test method is applied to petroleum matrices with significantly different composition than the white oil calibration materials specified in this test method, the cautions and recommendations in Section 5 should be observed when interpreting the results.

4.5 Compared to other test methods for sulfur determination, Test Method D 4294 has high throughput, minimal sample preparation, good precision, and is capable of determining sulfur over a wide range of concentrations. The equipment specified is in most cases less costly than that required for alternative methods. Consult the ASTM website<sup>2</sup> or ASTM Subject Index<sup>3</sup> for names of alternative test methods.

### 5. Interferences

5.1 Spectral interferences result when some sample component element or elements emit X-rays that the detector cannot resolve from sulfur X-ray emission. As a result, the lines produce spectral peaks that overlap with each other. Spectral interferences may arise from samples containing water, lead alkyls, silicon, phosphorus, calcium, potassium, and halides if present at concentrations greater than one tenth of the measured concentration of sulfur, or more than a few hundred

<sup>1</sup> This test method is under the jurisdiction of Committee D02 on Petroleum Products and Lubricants and is the direct responsibility of Subcommittee D02.03 on Elemental Analysis.

Current edition approved Nov. 1, 2003. Published December 2003. Originally approved in 1983. Last previous edition approved in 2002 as D 4294-02.

<sup>2</sup> For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, [www.astm.org](http://www.astm.org), or contact ASTM Customer Service at [service@astm.org](mailto:service@astm.org). For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

<sup>3</sup> *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 00.01.

\*A Summary of Changes section appears at the end of this standard.

Copyright © ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

milligrams/kilogram. Follow the manufacturer's operating-guide to compensate for the interferences.

5.2 Matrix effects are caused by concentration variations of the elements in a sample. These variations directly influence X-ray absorption and change the measured intensity of each element. For example, performance enhancing additives, such as oxygenates in gasoline, can affect the apparent sulfur reading. These types of interferences are always present in X-ray fluorescence analysis and are completely unrelated to spectral interferences.

5.3 Both types of interferences are compensated for in contemporary instruments with the use of built-in software. It is recommended that these interferences be checked from time to time and that the software corrections offered by the manufacturer not be accepted at face value. Corrections should be verified for new formulations.

5.4 M-85 and M-100 are fuels containing 85 and 100 % methanol, respectively. As such, they have a high oxygen content, hence, absorption of sulfur  $K\alpha$  radiation. Such fuels can, however, be analyzed using this test method provided that the calibration standards are prepared to match the matrix of the sample. There may be a loss of sensitivity and precision. The repeatability, reproducibility, and bias obtained in this test method did not include M-85 and M-100 samples.

5.5 In general, petroleum materials with compositions that vary from white oils as specified in 9.1 may be analyzed with standards made from base materials that are of the same, or similar, composition. Thus, a gasoline may be simulated by mixing *isooctane* and toluene in a ratio that approximates the true aromatic content of the samples to be analyzed. Standards made from this simulated gasoline will produce results that are more accurate than results obtained using white oils.

NOTE 1—In the case of petroleum materials that contain suspended water, it is recommended that the water be removed before testing or that the sample be thoroughly homogenized and immediately tested. The interference is greatest if the water creates a layer over the transparent film as it will attenuate the X-ray intensity for sulfur. One such method to accomplish the removal of water is to centrifuge the sample first under ambient sealed conditions, taking care that the sample integrity is not compromised.

## 6. Apparatus

6.1 *Energy-dispersive X-ray Fluorescence Analyzer*—Any energy dispersive X-ray fluorescence analyzer may be used if its design incorporates, as a minimum, the following features:

6.1.1 *Source of X-ray Excitation*, X-ray source with energy above 2.5 keV. (**Warning**—In addition to other precautions, if a radioactive source is used, it must be well shielded to international standard requirements and, therefore, not present any safety hazard. However, attention to the source is only to be carried out by a fully trained and competent person using the correct shielding techniques.)

NOTE 2—Operation of analyzers using X-ray tube sources is to be conducted in accordance with the manufacturer's safety instructions and local regulations.

6.1.2 *Sample Cell*, providing a sample depth of at least 4 mm and equipped with a replaceable X-ray transparent plastic film window.

6.1.3 *X-ray Detector*, with sensitivity at 2.3 keV and a resolution value not to exceed 800 eV. A gas filled proportional counter has been found to be suitable to use.

6.1.4 *Filters*, or other means of discriminating between sulfur  $K\alpha$  radiation and other X-rays of higher energy.

6.1.5 Signal conditioning and data handling electronics that include the functions of X-ray intensity counting, a minimum of two energy regions (to correct for background X-rays), spectral overlap corrections, and conversion of sulfur X-ray intensity into percent sulfur concentration.

6.1.6 *Display or Printer*, that reads out in mass % sulfur.

## 7. Reagents and Materials

7.1 *Purity of Reagents*—Reagent grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, it is intended that all reagents conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society where such specifications are available.<sup>4</sup> Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

7.2 *Di-n-Butyl Sulfide (DBS)*, a high purity standard with a certified analysis for sulfur content. Use the certified sulfur content when calculating the exact concentrations of the calibration standards (9.1.7). (**Warning**—Di-*n*-butyl sulfide is flammable and toxic.)

NOTE 3—It is essential to know the concentration of the sulfur in the di-*n*-butyl sulfide, not the purity, since impurities may also be sulfur containing compounds.

7.3 *Mineral Oil, White (MOW)*, ACS reagent grade or less than 2 mg/kg sulfur.

7.4 *X-ray Transparent Film*, any film that resists attack by the sample, is free of sulfur, and is sufficiently X-ray transparent may be used. Films found to be suitable are polyester, polypropylene, polycarbonate, and polyimide films.

7.4.1 Samples of high aromatic content may dissolve polyester and polycarbonate films. In these cases, other materials besides these films may be used for X-ray windows, provided that they do not contain any elemental impurities. An optional window material is polyimide foil. Although polyimide foil absorbs sulfur X-rays more than other films, it may be a preferred window material as it is much more resistant to chemical attack by aromatics and exhibits higher mechanical strength.

7.5 *Sample Cells*, resistant to sample attack and meet geometry requirements of spectrometer.

## 8. Sampling and Specimen Preparation

8.1 Samples shall be taken in accordance with the instructions in Practice D 4057 or D 4177, where appropriate.

<sup>4</sup> *Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications*, American Chemical Society, Washington, DC. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see *Annual Standards for Laboratory Chemicals*, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., and the *United States Pharmacopeia and National Formulary*, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

Samples should be analyzed immediately after pouring into a sample cell and allowing for the escape of the air bubbles caused by mixing.

8.2 If using reusable sample cells, clean and dry cells before use. Disposable sample cells are not to be reused. A new piece of X-ray film on a reused sample cell is required prior to analyzing the sample. Avoid touching the inside of the sample cell or portion of the window film in the cell or in the instrument window that is exposed to X-rays. Oil from fingerprints can affect the reading when analyzing for low levels of sulfur. Wrinkles in the film will affect the intensity of sulfur X-rays transmitted. Therefore, it is essential that the film be taut and clean to ensure reliable results. The analyzer will need recalibration if the type or thickness of the window film is changed.

8.3 Impurities or thickness variations, which may affect the measurement of low levels of sulfur, have been found in polyester films and may vary from lot to lot. Therefore, the calibration shall be verified after starting each new roll of film.

**9. Calibration and Standardization**

9.1 *Preparation of Calibration Standards:*

9.1.1 Although it is possible to make a single calibration to measure sulfur in a variety of matrices, it is strongly recommended that, whenever possible, the calibration is matrix specific, that is, a diesel calibration should be based on diesel standards. This is especially true for the analysis of sulfur at low levels. Hence, the matrix diluent should be as close to the form of the matrix being analyzed as possible. White mineral oil (see 7.3) is acceptable as an alternative matrix diluent.

9.1.2 Make primary standards independently at normal concentrations of 0.1 and 5 mass % sulfur and not by serial dilution from a single concentrate. The exact sulfur content in each standard is to be calculated to four decimal places.

9.1.3 Accurately weigh the nominal quantity of matrix diluent to the nearest 0.1 mg, as shown in Table 1, into a suitable, narrow-necked container and then accurately weigh in the nominal quantity of di-*n*-butyl sulfide. Mix thoroughly (a PTFE-coated magnetic stirrer is advisable) at room temperature.

9.1.4 Prepare calibration standards that will bracket the expected sulfur concentrations in samples, using the matrix diluent (9.1.1) and the primary standards (9.1.2) to prepare the blank and known standard concentrations, respectively, for each calibration range that is established. Consult the manufacturer's instructions for determining the number of standards and ranges to prepare. Table 2 provides an example of how two concentration ranges can be prepared by diluting each primary standard with the applicable matrix diluent.

**TABLE 1 Nominal Composition of Primary Standards**

Sulfur Content, mass %	Mass of Matrix Diluent, g	Mass of Di- <i>n</i> -Butyl Sulfide, g
5	48.6	14.4
0.1	43.6	0.200

**TABLE 2 Nominal Calibration Standards**

Range	1	2
Sulfur mass %	0.0020 to 0.1	0.1 to 5.0
Std 1	0.000	0.000
Std 2	0.0020	0.100
Std 3	0.0050	0.500
Std 4	0.0100	1.00
Std 5	0.0300	2.50
Std 6	0.0600	5.00
Std 7	0.100	

9.1.4.1 Standard 1 on Range 2 in Table 2 may not be required if the instrument is also calibrated on Range 1. Consult the manufacturer's calibration instructions for specific guidance.

9.1.5 Alternatively, National Institute of Standards and Technology (NIST) traceable certified standards, prepared as described above or composed of the matrix to be analyzed, can be used.

9.1.6 If the matrix diluent being used for the preparation of standards contains sulfur, add this value to the calculated sulfur content of the prepared standards (consult your supplier for a certified sulfur concentration or test the mineral oil using Test Method D 3120 or any other equivalent low level sulfur analyzing method with an MDL no higher than 1 ppm).

9.1.7 Weigh the DBS and matrix diluent to the recommended mass to the nearest 0.1 mg. It is important that the actual mass is known; thus, the actual concentration of the prepared standards is calculated and entered into the instrument for calibration purposes. The concentration of sulfur can be calculated using the following equation:

$$S = [DBS \times S_{DBS} + (MO \times S_{MO})] / (DBS + MO) \quad (1)$$

where:

- S* = mass % sulfur of the prepared standards,
- DBS* = actual mass of DBS, g,
- S<sub>DBS</sub>* = the mass % sulfur in DBS, typically 21.91 %,
- MO* = actual mass of mineral oil, g,
- S<sub>MO</sub>* = mass % sulfur in the mineral oil.

9.2 *Certified Calibration Standards*—Calibration standards, which are certified by a national standards organization, may be used in place of some or all of the standards prescribed in 9.1 when of similar matrix to the sample of interest. Such standards include Standard Reference Materials (SRM) prepared and certified by the National Institute of Standards and Technology (NIST), that is, SRM 2724 for sulfur in diesel. The standards used must cover the nominal concentrations ranges identified in Table 2.

9.3 *Calibration Check Standards*—Several additional standards (calibration check standards) that were not used in generating the calibration curve can be used to check the validity of the calibration. Calibration check standards may be independently prepared according to 9.1, or certified standards according to 9.2. The concentration of the calibration check standards shall be near the expected concentration of the samples being analyzed.

9.4 *Quality Control Samples*—Stable petroleum or product samples (that is, quality control samples) representative of the

samples of interest may be run on a regular basis to verify that the system is in statistical control (see Section 14).

**9.5 Storage of Standards and Quality Control Samples**—Store all standards in glass bottles, either dark or wrapped in opaque material, closed with glass stoppers, inert plastic lined screw caps, or other equally inert, impermeable closures, in a cool, dark place until required. As soon as any sediment or change of concentration is observed, discard the standard.

### 10. Preparation of Apparatus

10.1 Set up the apparatus in accordance with the manufacturer's instructions. Whenever possible, the instrument should remain energized to maintain optimum stability.

### 11. Procedure

11.1 Although X-radiation penetrates only a short distance into the sample, scatter from the sample cell and the sample may vary. Consequently, the analyst must ensure that the sample cell is filled with sample above a minimum depth, at which point, further filling causes an insignificant change in the counting rate. Generally speaking, filling the sample cup to at least three-fourths the capacity of the sample cell will be sufficient. Prepare the sample cell by providing adequate head space. Provide a vent hole in the top to prevent bowing of the X-ray film during measurement of volatile samples. (**Warning**—Avoid spilling flammable liquids inside the analyzer.)

11.2 **Instrument Calibration**—Calibrate the instrument for the appropriate range, following manufacturer's instructions. Typically, the calibration procedure involves setting up the instrument for recording of net sulfur X-ray intensity, followed by the measurement of known standards. Obtain two readings on the standard using the recommended counting time for the instrument according to Table 3. With minimal delay, repeat the procedure using freshly prepared cells and fresh portions of the standard. Once all the standards have been analyzed, follow the manufacturer's instructions for generating the optimum calibration curve based on the net sulfur counts for each standard that has been analyzed four times. Immediately upon completion of the calibration, determine the sulfur concentration of one or more of the calibration check samples (see 9.3). The measured values should be within 3% relative of the certified values. If this is not the case, the calibration or calibration standards are suspect and corrective measures should be taken and the calibration rerun. The degree of matrix mismatch between samples and standards should also be considered when evaluating a calibration.

11.3 **Analysis of Unknown Samples**—Fill the cell with the sample to be measured as described in 11.1. Before filling the cell, it may be necessary to heat viscous samples so that they are easy to pour into the cell. Ensure that no air bubbles are present between the cell window and the liquid sample.

**TABLE 3 Counting Times For Sulfur Content Analysis**

Sulfur Content Range, mass %	Counting Time, s
0.000 to 0.100	200 to 300
0.100 to 5.00	100

Measure each sample (see Table 3 for the recommended counting times for the specific concentration ranges). With minimal delay, repeat the measurement using a freshly prepared cell and a fresh portion of the sample. Obtain the average of the two readings for the sulfur content in the unknown sample. If the average reading is not within the concentration range for that calibration, repeat the sample measurement in duplicate using the range that brackets the sample average determined.

### 12. Calculation

12.1 The concentration of sulfur in the sample is automatically calculated from the calibration curve.

### 13. Report

13.1 The preferred concentration unit for reporting the total sulfur content is mass %, although results may also be reported in other SI units, such as mg/kg. Round results to three significant figures using Practice E 29, and state that the results were obtained according to Test Method D 4294.

### 14. Quality Control

14.1 The use of quality control programs, such as the one described in 14.1.1, can assist in maintaining statistical control of this test method.

**NOTE 4**—Verification of system control through the use of QC samples and control is highly recommended. It is recognized that QC procedures are the province of the individual laboratory.

14.1.1 For the purpose of establishing the statistical control status of the testing process since the last valid calibration, quality control samples prepared from material(s) selected and stored according to 9.3 and 9.4 are to be regularly tested as if they were unknown production samples. Results are recorded and immediately analyzed by control charts<sup>5</sup> or other statistically equivalent techniques to ascertain the statistical control status of the total testing process. Any out of control data shall trigger investigation for root cause(s). The outcome of the investigation may result in instrument recalibration. Depending on the criticality of the quality being measured and the demonstrated stability of the testing process, the frequency of quality control sample testing can range from once each day the test apparatus is in use to twice per week. It is recommended that at least one type of quality control sample be analyzed that is representative of samples routinely analyzed (as in 9.4).

### 15. Precision and Bias

15.1 **Precision**—The precision of this test method as obtained by statistical analysis of interlaboratory test results is as follows:

15.1.1 **Repeatability**—The difference between successive test results obtained by the same operator with the same apparatus under constant operating conditions on identical test materials would, in the long run, in the normal and correct

<sup>5</sup> *ASTM MNL 7, Manual on Presentation of Data and Control Chart Analysis*, Section 3, Control Charts for Individuals, ASTM International, W. Conshohocken, PA.



**TABLE 4 Bias**

NIST Standard	Sulfur mass %	Bias	Significant
SRM 1616a	0.0146	0.0009	No
SRM 2724a	0.0430	0.0008	No
SRM 1617a	0.173	0.0003	No
SRM 1623c	0.381	-0.0119	Yes
SRM 1621e	0.948	-0.0198	No
SRM 2717	3.02	0.0072	No

15.1.2 *Reproducibility*—The difference between two single and independent results obtained by different operators working in different laboratories on identical test material would, in the long run, exceed the following values only in one case in twenty:

$$0.1215(X + 0.05555) \quad (3)$$

where  $X$  is the sulfur concentration in mass %.

15.2 *Bias*—The interlaboratory study included eight NIST reference materials. The certified values and bias are given in Table 4.

operation of the test method, exceed the following values only in one case in twenty:

$$0.02894(X + 0.1691) \quad (2)$$

where  $X$  is the sulfur concentration in mass %.

#### 16. Keywords

16.1 analysis; energy dispersive; petroleum; spectrometry; sulfur, X-ray

#### SUMMARY OF CHANGES

Subcommittee D02.03 has identified the location of selected changes to this standard since the last issue (D 4294–02) that may impact the use of this standard.

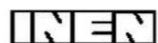
(1) Updated Section 13, Report, to allow option of reporting results in units other than mass %.

*ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.*

*This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.*

*This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).*

**Anexo 11.** Norma NTE INEN 1489:99 Productos derivados del petróleo Diesel requisitos.



**INSTITUTO ECUATORIANO DE NORMALIZACIÓN**

Quito - Ecuador

---

**NORMA TÉCNICA ECUATORIANA      NTE INEN 1 489:99**

---

**Cuarta revisión**

**PRODUCTOS DERIVADOS DEL PETRÓLEO.      DIESEL.  
REQUISITOS.**

**Primera Edición**

PETROLEUM PRODUCTS. DIESEL. SPECIFICATIONS.

First Edition

---

DESCRIPTORES: Productos del petróleo, diesel, requisitos  
PE 02.02.404  
CDU: 662.75:662.94  
CIU: 3530  
ICS: 75.160.20

Norma Técnica Ecuatoriana Obligatoria	<b>PRODUCTOS DERIVADOS DEL PETRÓLEO. DIESEL. REQUISITOS</b>	NTE INEN 1 489:99 Cuarta revisión 1999-06
---	---	--

### 1. OBJETO

1.1 Esta norma establece los requisitos que debe cumplir el diesel que se comercializa en el país.

### 2. DEFINICIONES

2.1 **Diesel.** Es el combustible constituido por fracciones intermedias del petróleo.

2.2 **Diesel No. 1.** Es el combustible utilizado en máquinas que requieren cambios frecuentes De velocidad y carga, así como también para usos domésticos.

2.3 **Diesel No. 2.** Es el combustible utilizado para uso industrial y para motores de combustión interna de autoignición.

2.4 **Diesel No. 2 de bajo contenido de azufre.** Es el combustible utilizado en automotores De diesel, que requieren de bajo contenido de azufre y alta velocidad.

### 3. REQUISITOS

3.1 En la tabla 1, se indica los requisitos que debe cumplir el diesel No. 1.

**TABLA 1. Requisitos del diesel No. 1**

REQUISITOS	UNIDAD	MÍNIMO	MÁXIMO	MÉTODO DE ENSAYO
Punto de inflamación	°C	40	-	NTE INEN 1 047
Agua y sedimento	% en volumen	-	0,05	NTE INEN 1 494
Residuo carbonoso sobre el 10% del residuo de la destilación	% en peso	-	0,15	NTE INEN 1 491
Cenizas	% en peso	-	0,01	NTE INEN 1 492
Temperatura de destilación del 90%	°C	-	288	NTE INEN 926
Viscosidad cinemática a 37,8°C	cSt	1,3	3,0	NTE INEN 810
Azufre	% en peso	-	0,30	NTE INEN 1 490
Corrosión a la lámina de cobre	-	-	No.2	NTE INEN 927
Índice de cetano calculado	-	40	-	NTE INEN 1 495

3.2 En la tabla 2, se indica los requisitos que debe cumplir el diesel No. 2.

**TABLA 2. Requisitos del diesel No. 2.**

REQUISITOS	UNIDAD	MÍNIMO	MÁXIMO	MÉTODO DE ENSAYO
Punto de inflamación	°C	51	-	NTE INEN 1 047
Agua y sedimento	% en volumen	-	0,05	NTE INEN 1 494
Residuo carbonoso sobre el 10% del residuo de la destilación	% en peso	-	0,15	NTE INEN 1 491
Cenizas	% en peso	-	0,01	NTE INEN 1 492
Temperatura de destilación del 90%	°C	-	360	NTE INEN 926
Viscosidad cinemática a 37,8°C	cSt	2,5	6,0	NTE INEN 810
Azufre	% en peso	-	0,7	NTE INEN 1 490
Corrosión a la lámina de cobre	-	-	No.3	NTE INEN 927
Índice de cetano calculado	-	45	-	NTE INEN 1 495

(Continúa)

DESCRIPTORES: Productos del petróleo, diesel, requisitos

3.3 En la tabla 3, se indican los requisitos que deben cumplir el diesel No.2 de bajo contenido de azufre.

**TABLA 3. Requisitos del diesel No. 2 de bajo contenido de azufre**

REQUISITOS	UNIDAD	MÍNIMO	MÁXIMO	MÉTODO DE ENSAYO
Punto de inflamación	°C	51	-	NTE INEN 1 047
Agua y sedimento	% en volumen	-	0,05	NTE INEN 1 494
Residuo carbonoso sobre el 10% del residuo de la destilación	% en peso	-	0,15	NTE INEN 1 491
Cenizas	% en peso	-	0,01	NTE INEN 1 492
Temperatura de destilación del 90%	°C	-	360	NTE INEN 926
Viscosidad cinemática a 37,8°C	cSt	2,5	6,0	NTE INEN 810
Azufre	% en peso	-	0,05	NTE INEN 1 490
Corrosión a la lámina de cobre	-	-	No.3	NTE INEN 927
Índice de cetano calculado	-	45	-	NTE INEN 1 495

#### 4. REQUISITOS COMPLEMENTARIOS

4.1 El producto observado a simple vista debe ser limpio, exento de agua y materiales en suspensión.

#### 5. INSPECCIÓN

##### 5.1 Muestreo

5.1.1 El muestreo debe realizarse de acuerdo a la NTE INEN 930.

##### 5.2 Aceptación o rechazo

5.2.1 Si la muestra ensayada no cumple con uno o más de los requisitos establecidos en esta norma, se extraerá una nueva muestra y se repetirán los ensayos en cuestión.

5.2.2 Si alguno de los ensayos repetidos no cumpliera con los requisitos establecidos, se rechazará el lote correspondiente.

5.2.3 No obstante lo anterior, se podrá optar por pedir una nueva extracción de muestra, mediante un árbitro designado de común acuerdo entre las partes.

(Continúa)

**APÉNDICE Z****Z.1 DOCUMENTOS NORMATIVOS A CONSULTAR**

- Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 810:1987 *Productos de petróleo. Determinación de la viscosidad cinemática en líquidos.*
- Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 926:1984 *Productos de petróleo. Ensayos de destilación.*
- Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 927:1984 *Productos de petróleo. Determinación de la corrosión sobre la lámina de cobre.*
- Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 930:1984 *Petróleo crudo y sus derivados. Muestreo.*
- Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 1047:1984 *Productos de petróleo. Punto de inflamación en copa cerrada. Método Tag.*
- Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 1490:1987 *Productos de petróleo. Determinación de azufre. Método de la bomba*
- Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 1491:1987 *Productos de petróleo. Determinación del residuo de carbón Conradson.*
- Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 1492:1987 *Productos de petróleo. Determinación de cenizas.*
- Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 1494:1987 *Productos de petróleo. Determinación de agua y sedimento por centrifugación.*
- Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 1495:1987 *Productos de petróleo. Determinación del índice de cetano calculado.*

**Z.2 BASES DE ESTUDIO**

Designation ASTM D-975. *Standard classification of diesel fuel oils.* American Society for Testing and Materials. Philadelphia, 1995.

*Especificaciones.* Dirección Nacional de Hidrocarburos, 1998.

### INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA

<b>Documento:</b> NTE INEN 1 489 Cuarta revisión	<b>TÍTULO: PRODUCTOS DERIVADOS DEL PETRÓLEO.</b> <b>DIESEL. REQUISITOS-</b>	<b>Código:</b> <b>PE 02.02-404</b>
--	--	---------------------------------------

<b>ORIGINAL:</b> Fecha de iniciación del estudio:	<b>REVISIÓN:</b> Fecha de aprobación anterior por Consejo Directivo 1998-01-28 Oficialización con el Carácter de <b>Obligatoria</b> por Acuerdo No. 0165 de 1998-03-16 publicado en el Registro Oficial No. 286 de 1998-03-31  Fecha de iniciación del estudio: 1998-06-10
--	--

Fechas de consulta pública: de \_\_\_\_\_ a \_\_\_\_\_

Subcomité Técnico: DERIVADOS DEL PETRÓLEO. DIESEL  
 Fecha de iniciación: 1998-06-18  
 Fecha de aprobación: 1998-12-16  
 Integrantes del Subcomité Técnico:

NOMBRES:	INSTITUCIÓN REPRESENTADA:
Ing. Jorge Medina (Presidente)	ESC. ING. QUÍMICA U.C./CONUEP
Ing. Jorge Alvarez	DIRECCIÓN DEL MEDIO AMBIENTE (M.Q)
Qco. Oswaldo Yánez	DIRECCIÓN DEL MEDIO AMBIENTE (M.Q)
Ing. Miriam Orbea	MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE
Ing. Kléver Chávez	MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE
Ing. Iván Acevedo	DIRECCIÓN NACIONAL DE HIDROCARBUROS
Ing. Margarita Camacho	DIRECCIÓN NACIONAL DE HIDROCARBUROS
Dr. Jaime E. Vintimilla	DIRECCIÓN NACIONAL DE HIDROCARBUROS (LAB)
Ing. Fernando Duque	SUMATECNO
Ing. Bernardo Cordero	FACULTAD DE ING. QUÍMICA (EPN)
Ing. Luis Calle	ESC. DE ING. QUÍMICA (U.C).
Ing. Luis Prieto	COLEGIO DE INGENIEROS QUÍMICOS DE PICHINCHA
Ing. Ángel Guevara	PETROPRODUCCION
Ing. Edwin Gándara	PETROCOMERCIAL
Ing. Ricardo Acero	PETROCOMERCIAL
Ing. Cristóbal Torres	PETROCOMERCIAL
Ing. Diego Tapia	PETROINDUSTRIAL
Ing. Víctor Paredes	PETROINDUSTRIAL
Ing. Víctor Lliguin	REFINERÍA ESTATAL DE ESMERALDAS
Ing. Hipólito Pantoja	REFINERÍA ESTATAL DE ESMERALDAS
Ing. Bolívar Haro	CÁMARA DE INDUSTRIALES DE PICHINCHA
Ing. Pablo Ubidia	CINAE - AEADI
Ing. Eduardo Espín	SUBSECRETARIA DE SANEAMIENTO AMBIENTAL
Ing. Rafael Brito	ITULCACH S.A.
Lcdo Oscar Cisneros	ITULCACH S.A.
Ing. Fernando Hidalgo (Secretario Técnico)	INEN

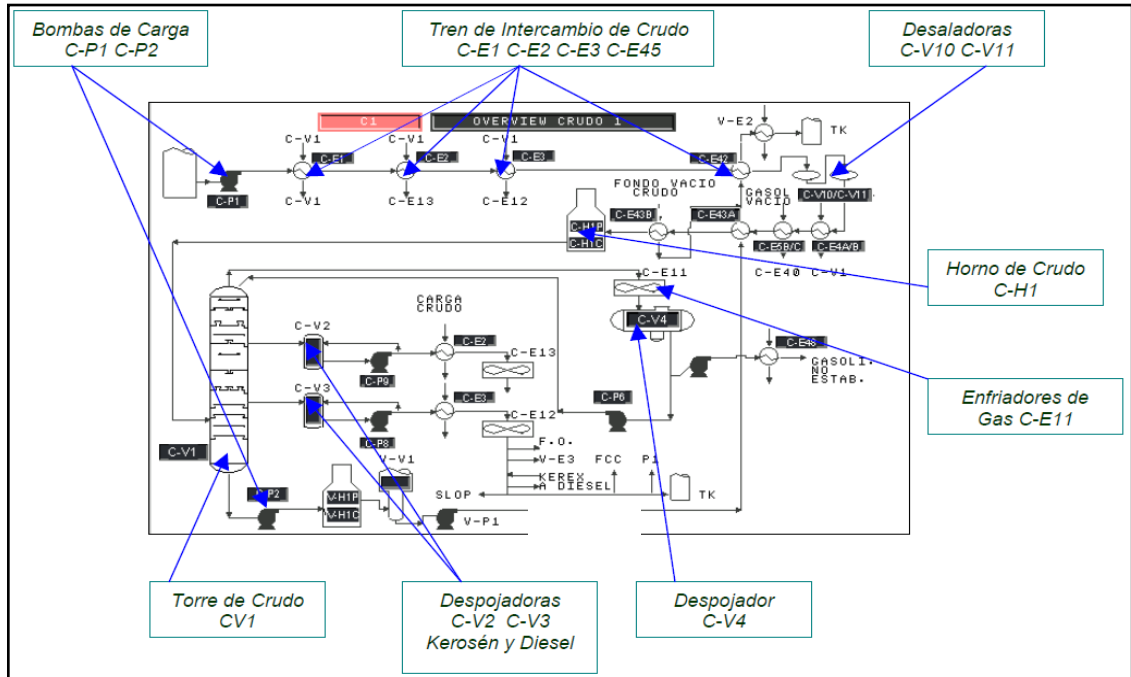
**Otros trámites:**  
 CARÁCTER: Se recomienda su aprobación como: OBLIGATORIA

Aprobación por Consejo Directivo en sesión de 1999-05-20	Oficializada como: OBLIGATORIA
como: Obligatoria	Por Acuerdo Ministerial No. 990210 de 1999-06-09
	Registro Oficial No. 215 de 1999-06-18

Fuente: Instituto Ecuatoriano De Normalización.

Elaborado por: Luis Acosta

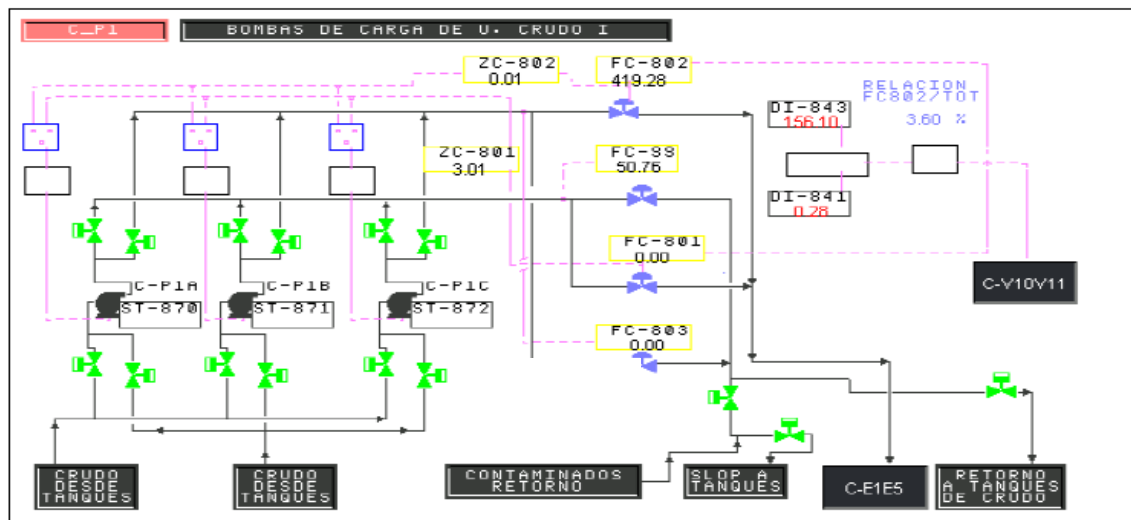
**Anexo 12.** Vista general de la unidad de crudo.



Fuente: Refinería Estatal De Esmeraldas.

Elaborado por: Luis Acosta

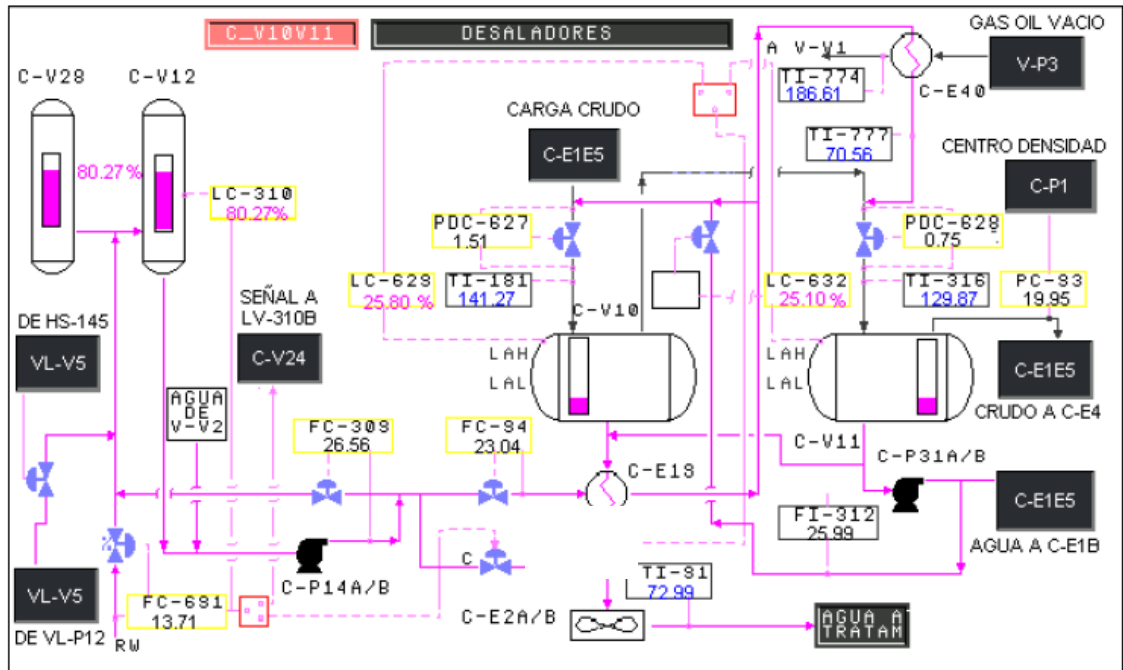
**Anexo 13.** Bombas de Carga de la Unidad de Crudo C\_P1.



Fuente: Refinería Estatal De Esmeraldas.

Elaborado por: Luis Acosta

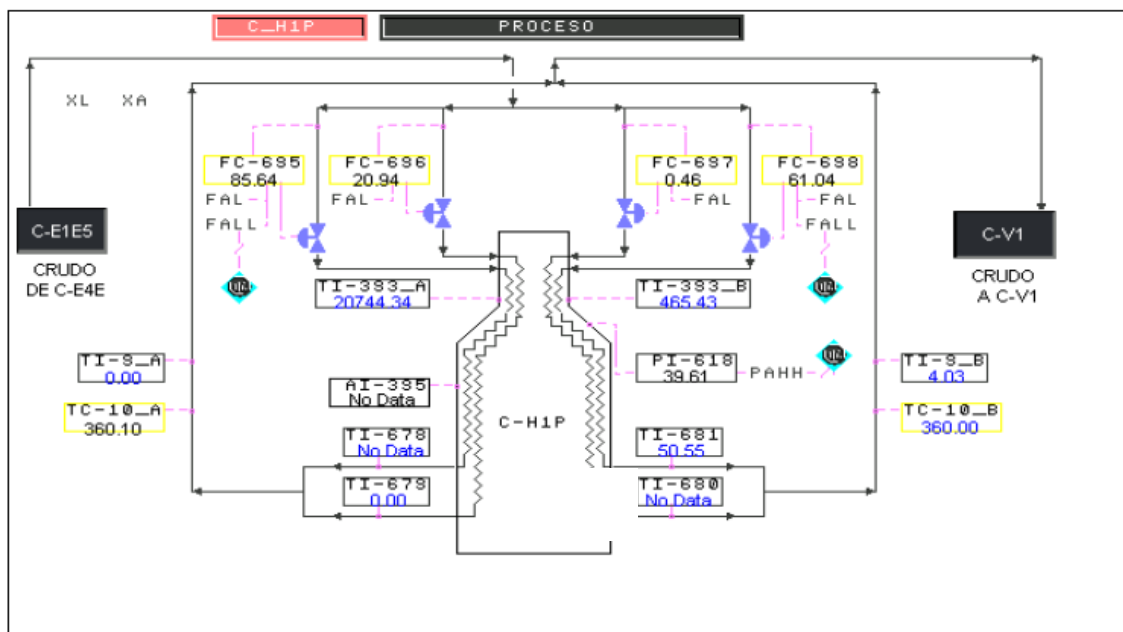
**Anexo 14.**Desaladoras C\_V10 y C\_V11.



Fuente: Refinería Estatal De Esmeraldas.

Elaborado por: Luis Acosta

**Anexo 15.**Horno de precalentamiento C-H1.

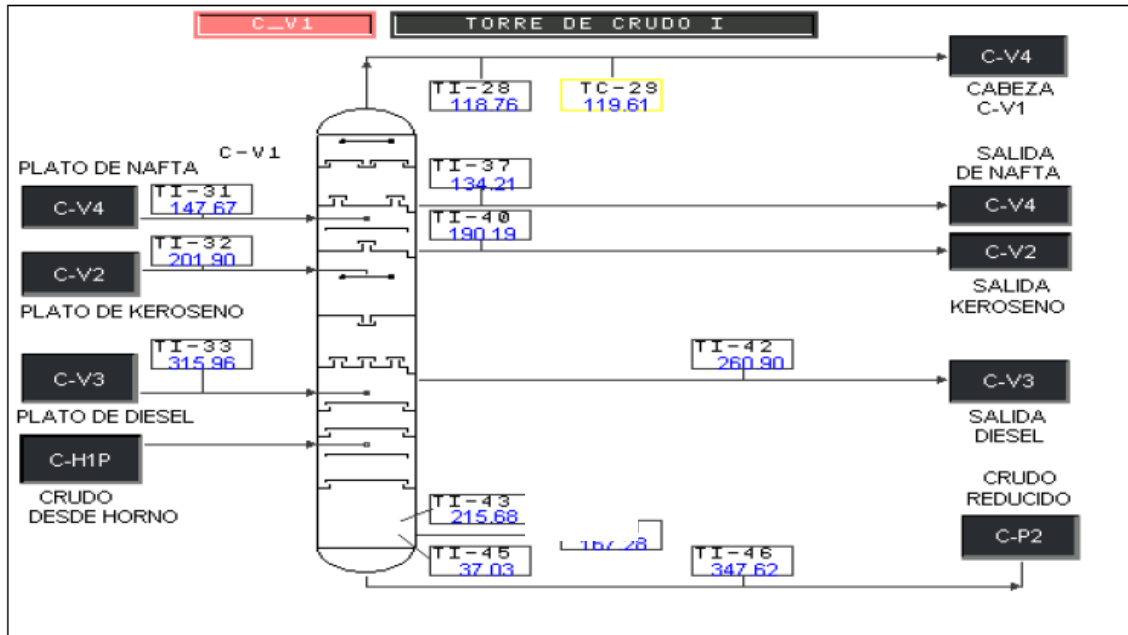


Fuente: Refinería Estatal De Esmeraldas.

Elaborado por: Luis Acosta



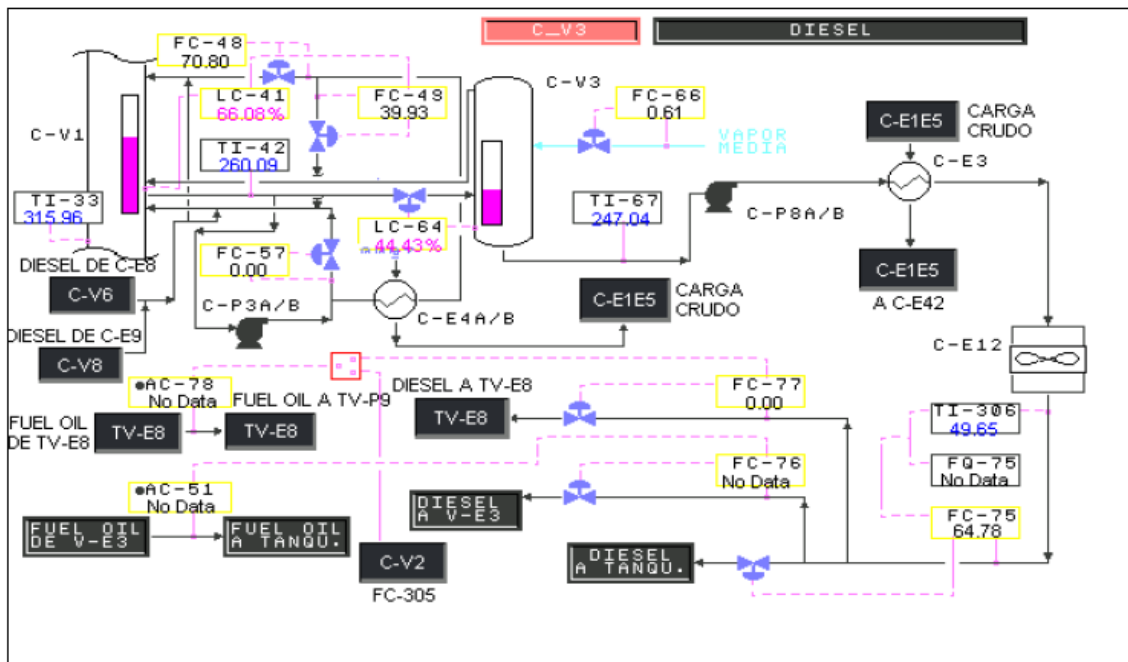
**Anexo 16.**Torre de crudo C-V1.



Fuente: Refinería Estatal De Esmeraldas.

Elaborado por: Luis Acosta

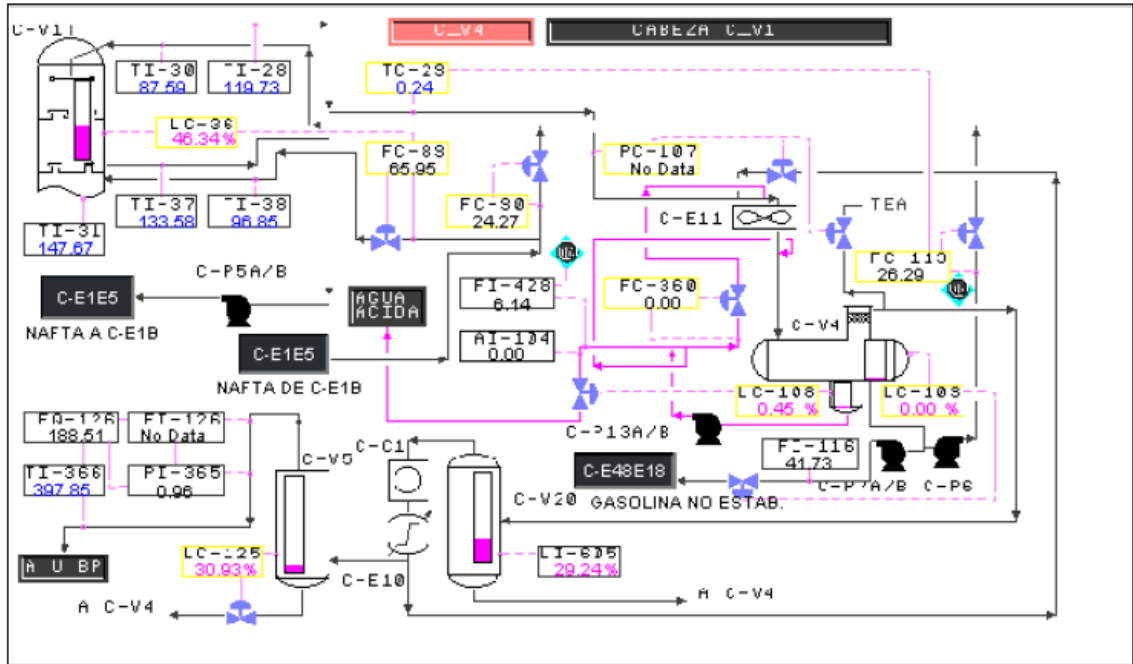
**Anexo 17.**Despojadora C-V3 (Corte Diesel).



Fuente: Refinería Estatal De Esmeraldas.

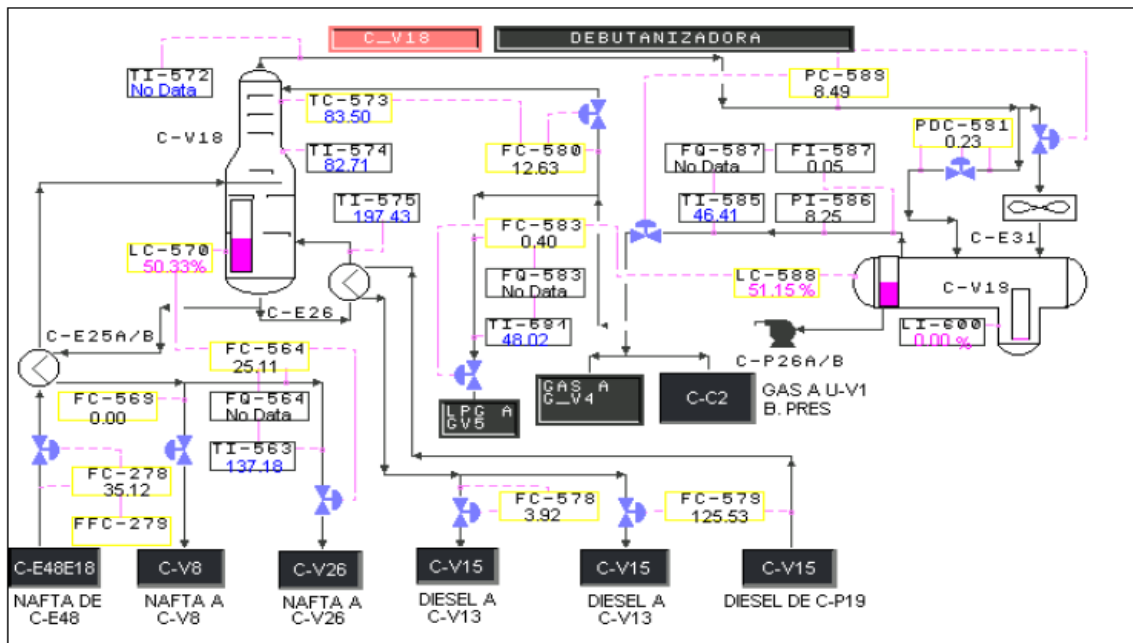
Elaborado por: Luis Acosta

**Anexo 18.**Despojadora C-V4.



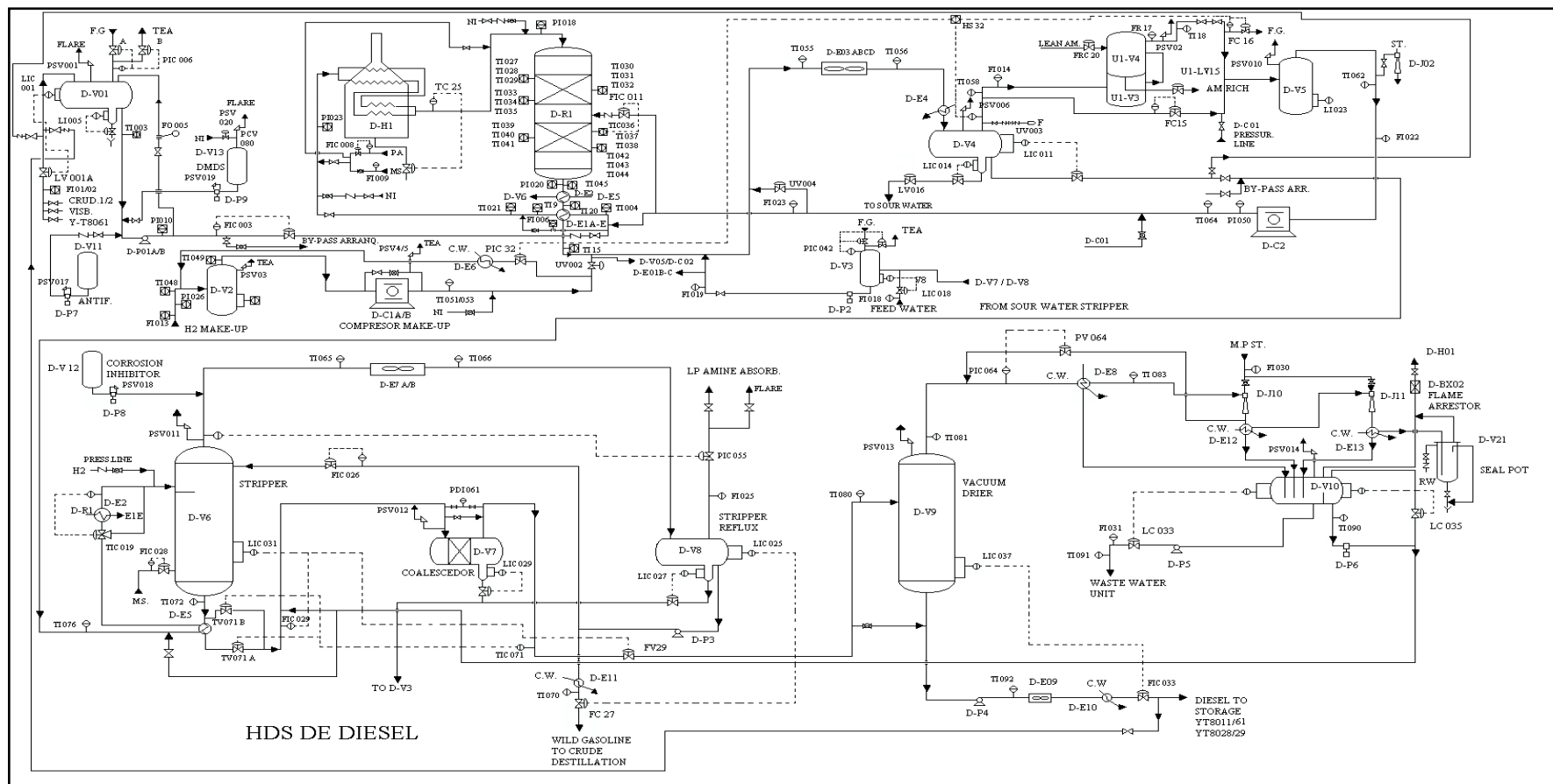
Elaborado por: Luis Acosta

**Anexo 19.**Debutanizadora.



Elaborado por: Luis Acosta

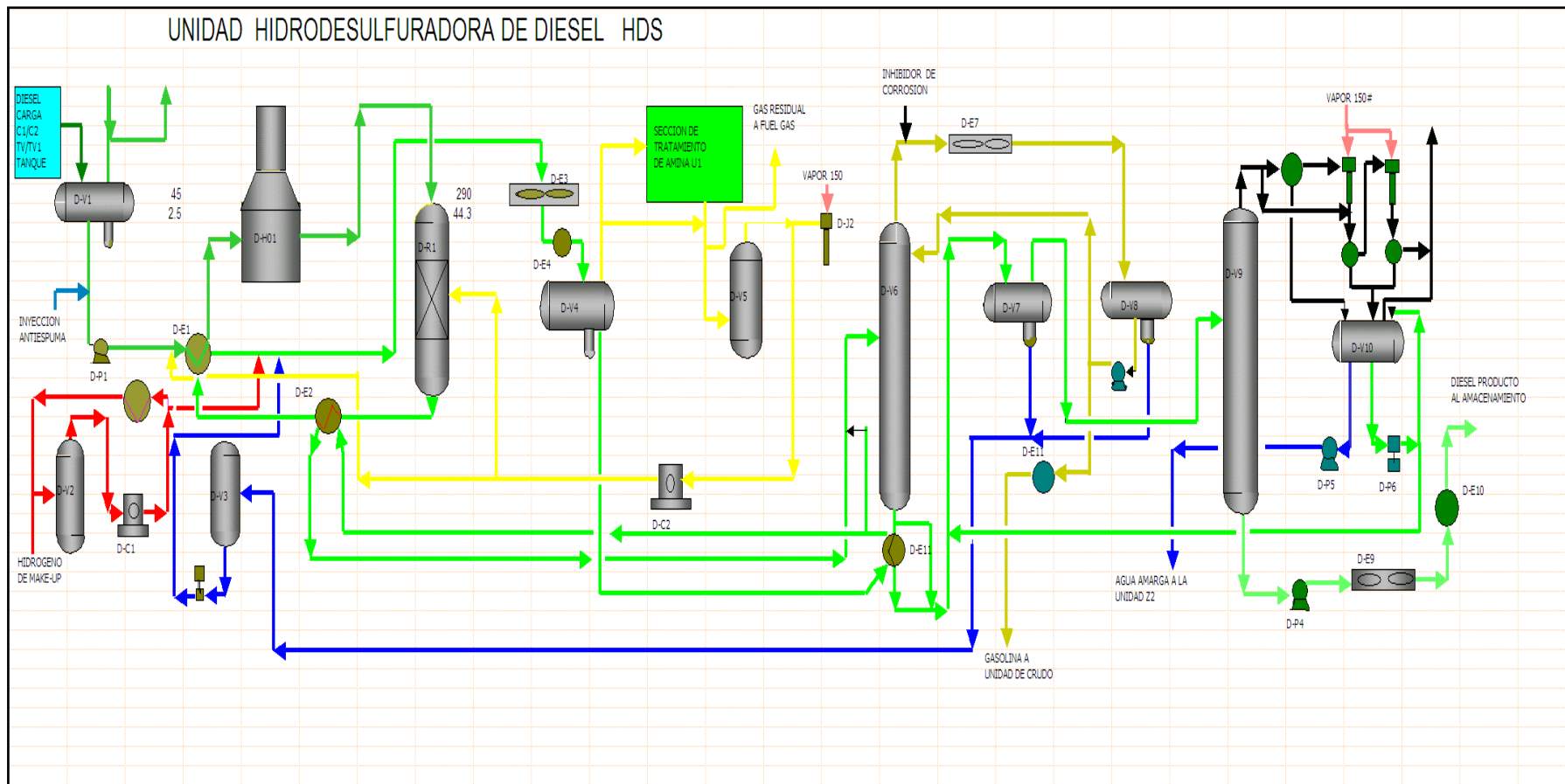
## Anexo 20. Unidad de Hidrodesulfuración de Diesel HDS.



Fuente: Refinería Estatal De Esmeraldas.

Elaborado por: Luis Acosta

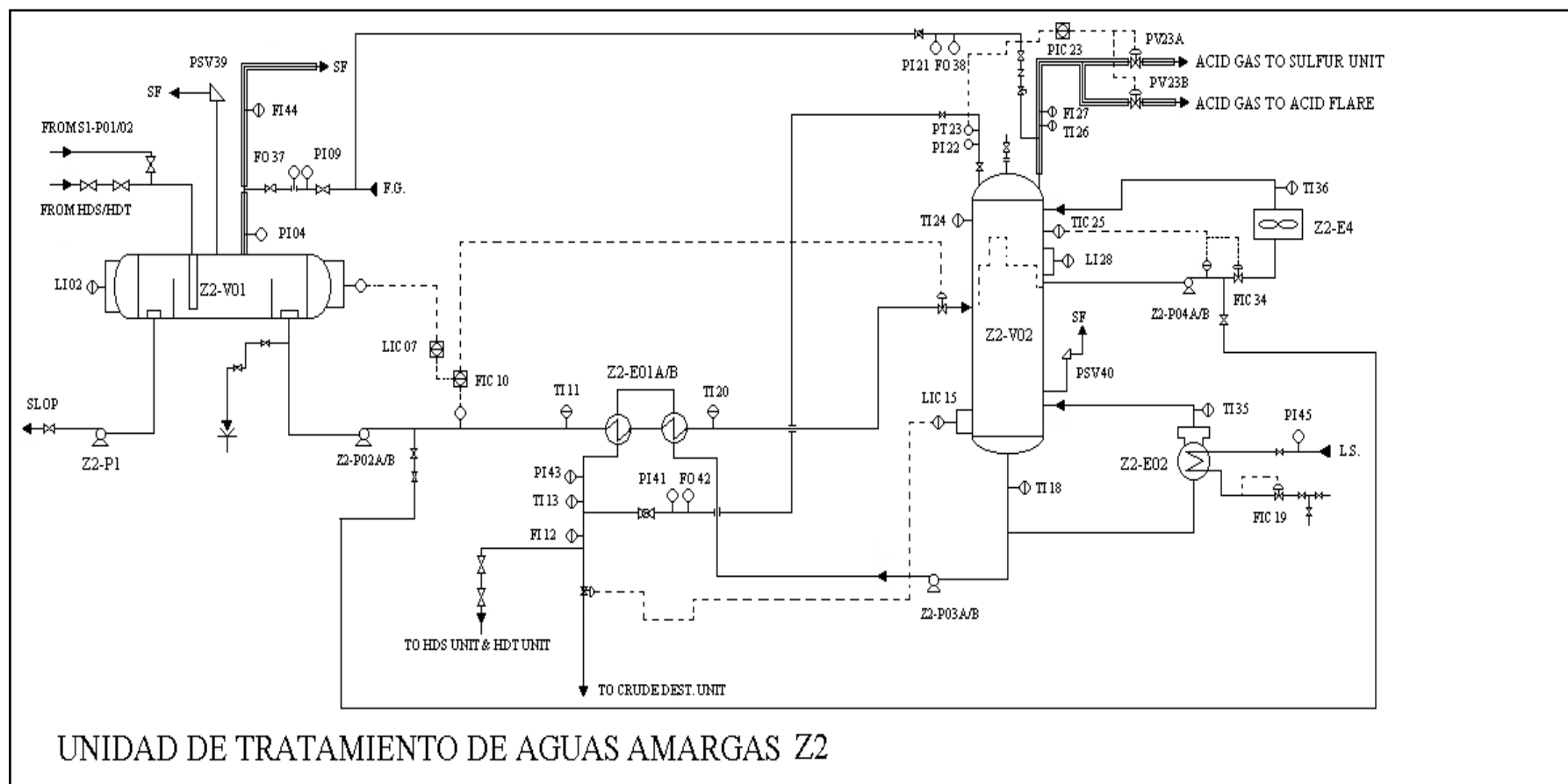
## Anexo 20.1 Unidad de Hidrodesulfuración de Diesel HDS.



Fuente: Refinería Estatal De Esmeraldas.

Elaborado por: Luis Acosta

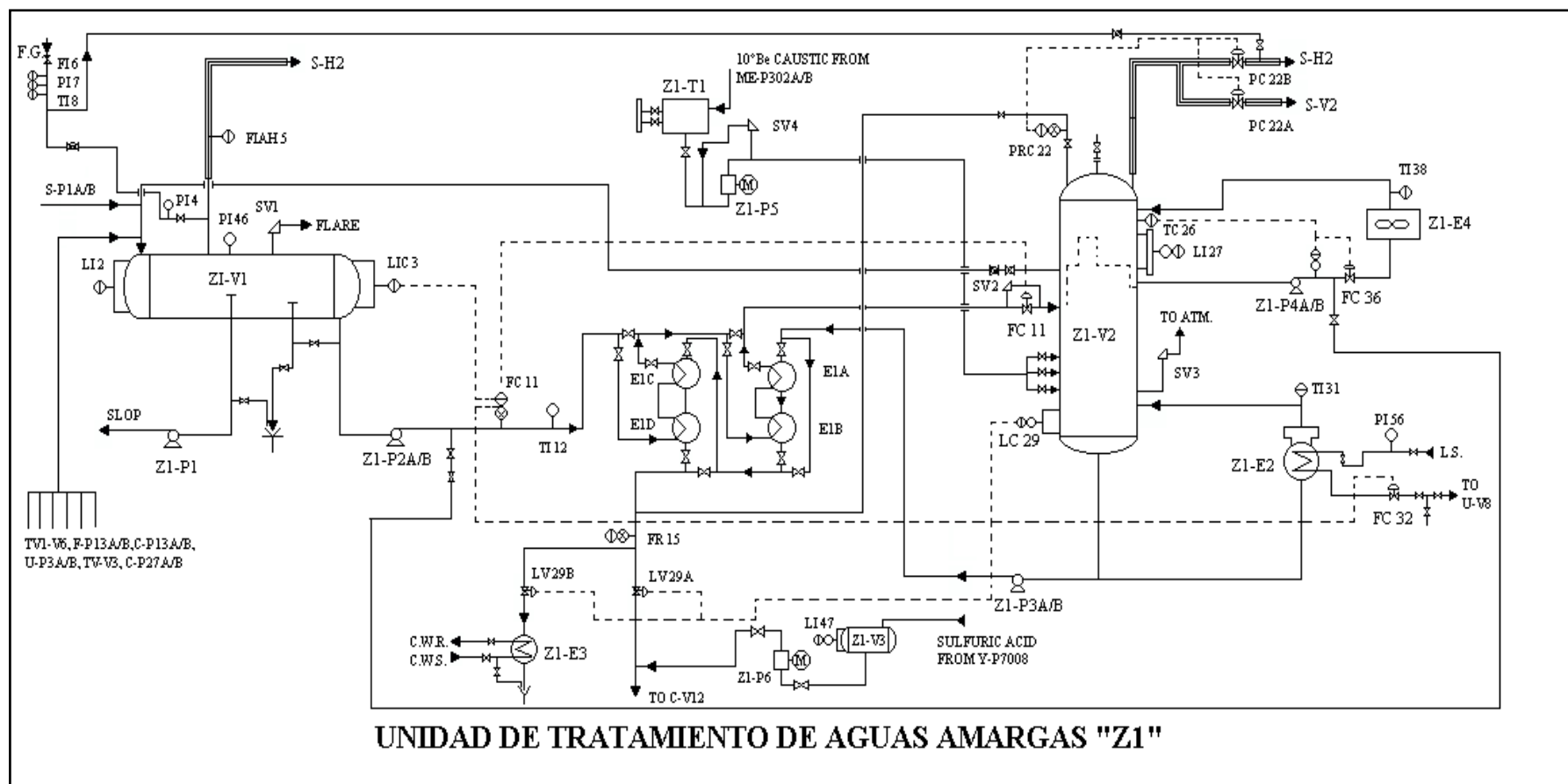
**Anexo 21.** Unidad de tratamiento de aguas amargas Z2.



Fuente: Refinería Estatal De Esmeraldas.

Elaborado por: Luis Acosta

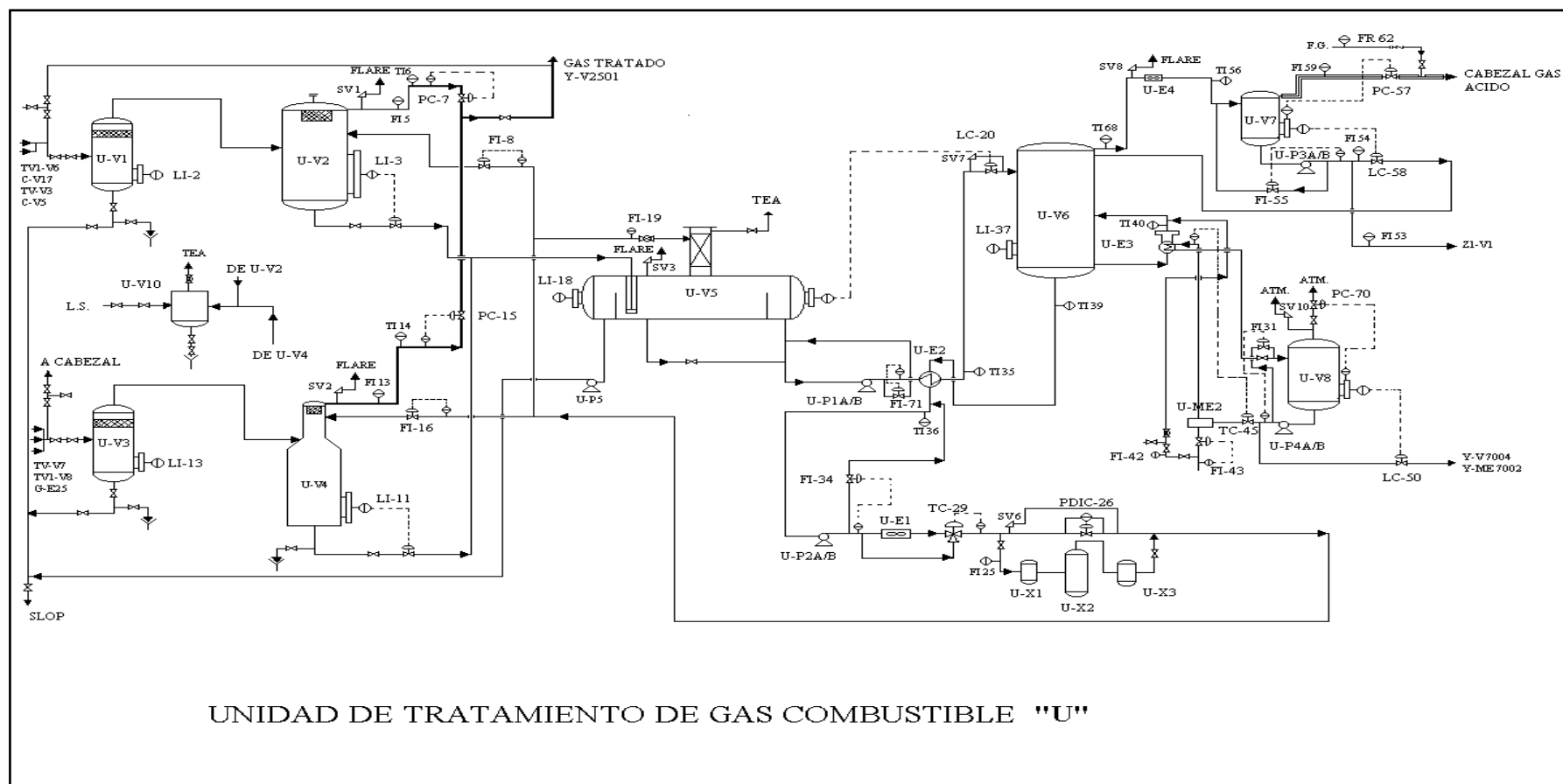
**Anexo 22.** Unidad de tratamiento de aguas amargas Z1.



Fuente: Refinería Estatal De Esmeraldas.

Elaborado por: Luis Acosta

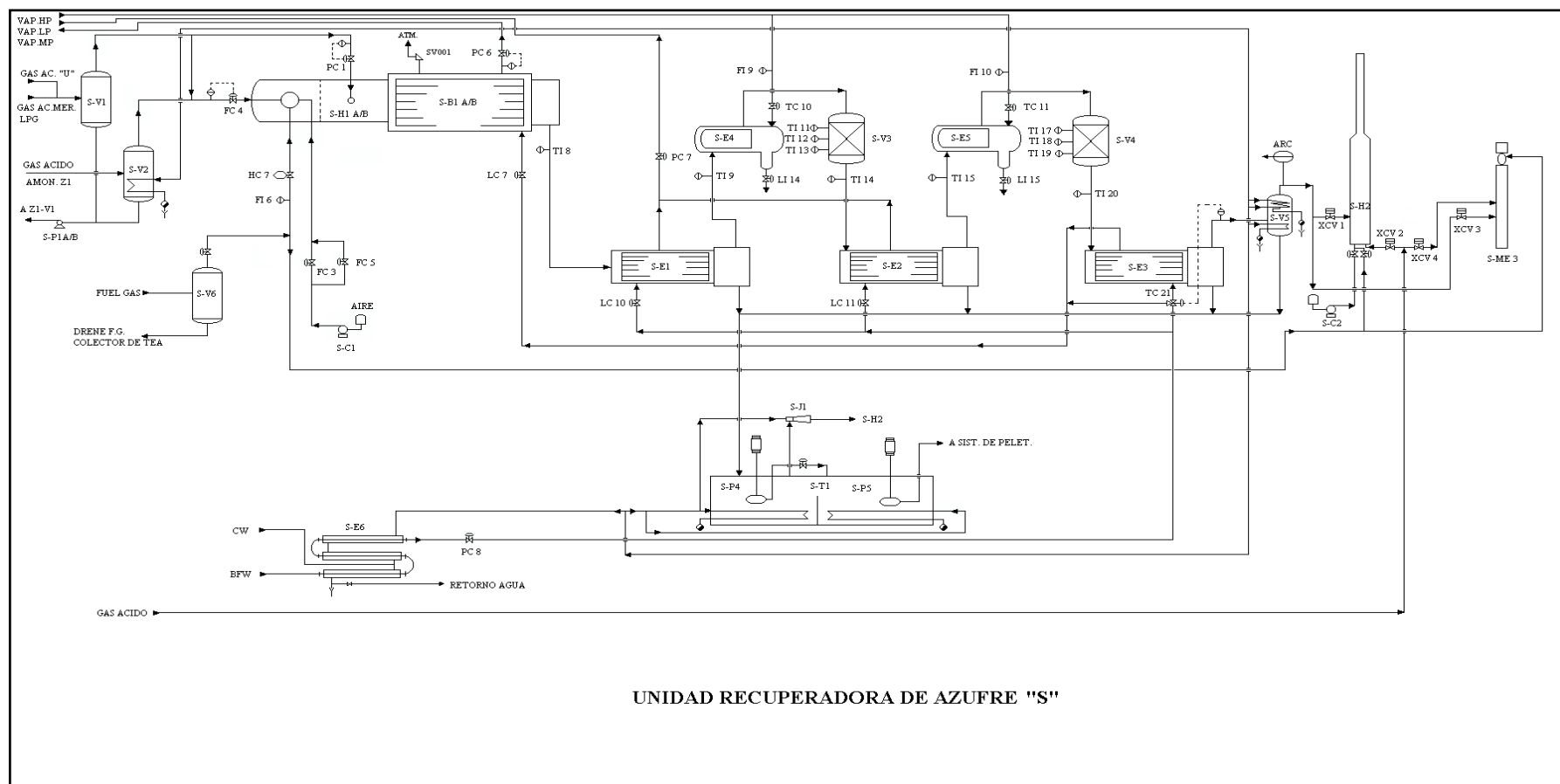
**Anexo 23.** Unidad de tratamiento de gas combustible U.



Fuente: Refinería Estatal De Esmeraldas.

Elaborado por: Luis Acosta

## Anexo 24. Unidad recuperadora de azufre S.

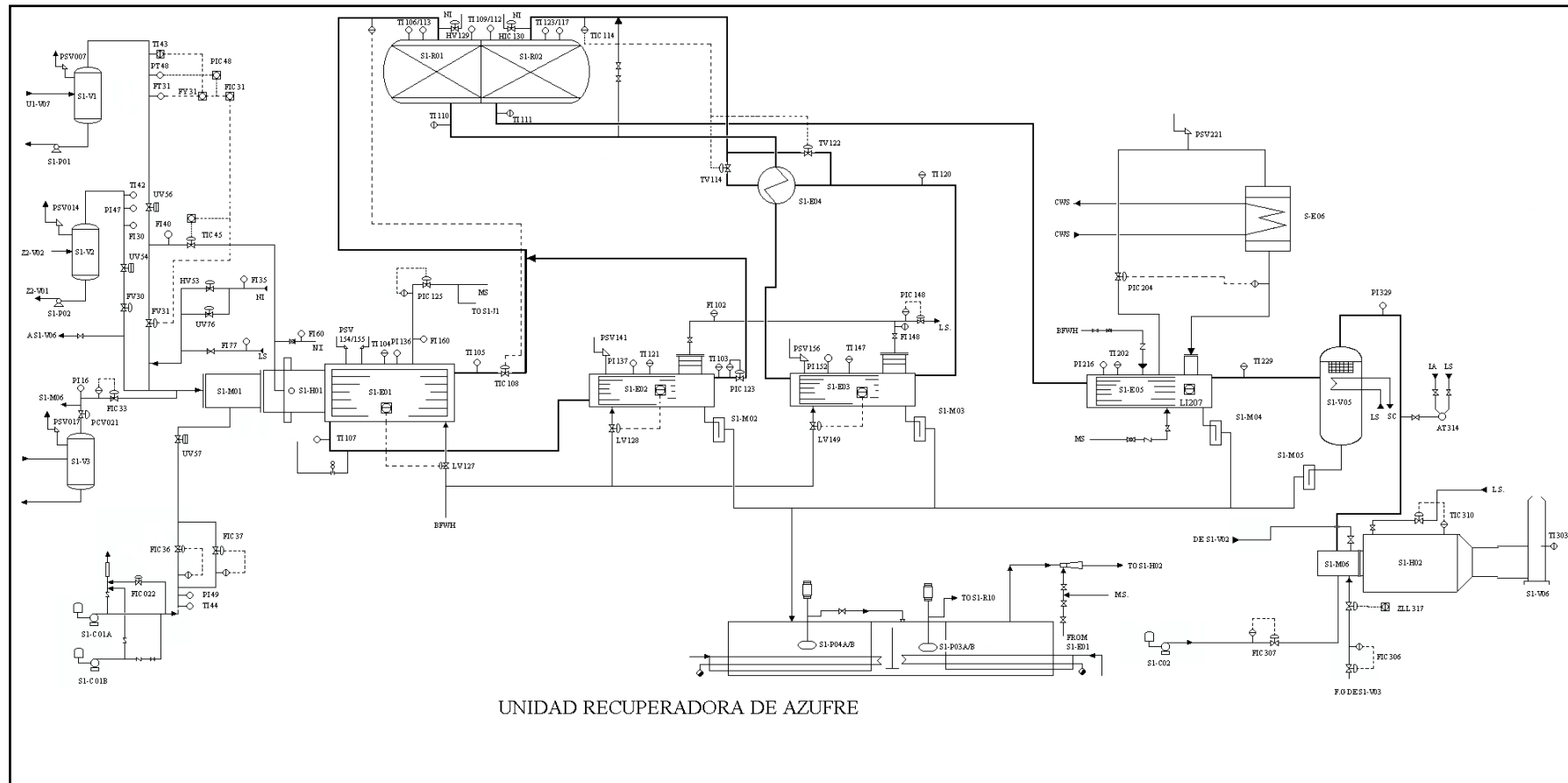


Fuente: Refinería Estatal De Esmeraldas.

Elaborado por: Luis Acosta



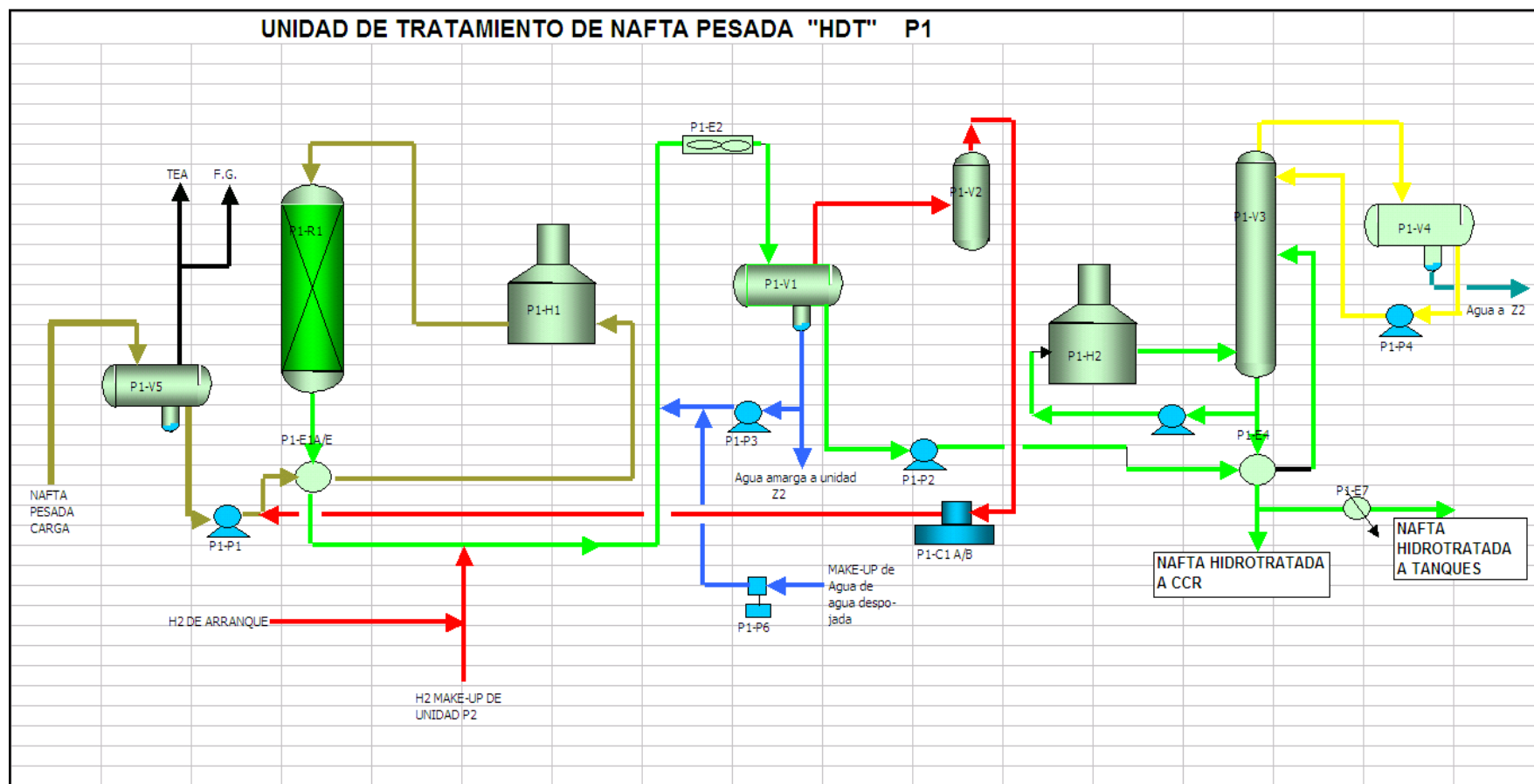
## Anexo 25. Unidad recuperadora de azufre.



Fuente: Refinería Estatal De Esmeraldas.

Elaborado por: Luis Acosta

Anexo 26.Unidad de Hidrodesulfuración de naftas HDT.



Fuente: Refinería Estatal De Esmeraldas.

Elaborado por: Luis Acosta