UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE INGENIERÍA DE PETROLEO, GAS NATURAL Y PETROQUIMICA



"OPTIMIZAR EL PROCESO DE DESULFURIZACION DEL DIESEL EN EL PERU"

TESIS

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE INGENIERO PETROQUIMICO

ELABORADO POR:

MARIA EUGENIA GAMARRA CONDORI

PROMOCION 2009-I

LIMA-PERU 2012

DEDICATORIA

Dedico este trabajo desarrollado a mis padres y hermanos, los cuales siempre han estado a mi lado en todo momento.

AGRADECIMIENTO

Agradezco el apoyo del Sr. Máximo Angulo por brindar su tiempo a la culminación del desarrollo de esta Tesis.

SUMARIO

El combustible con mayor consumo en el parque automotor del país es el Diesel, pero es perjudicial debido a su alto contenido de azufre en su composición por lo que genera problemas de contaminación en el medio ambiente y perjudica la salud humana.

Existe una adecuación de las refinerías a nivel nacional para el tratamiento del diesel y bajar su concentración de azufre, por lo que se están adjudicando las licencias de los procesos más usados a nivel mundial.

Debido a estos problemas se presenta en este trabajo un proceso de Desulfurización del Diesel, el cual se adecua a los requerimientos del Estado peruano en la disminución de la concentración del azufre y a la economía de las refinerías. Este proceso se basa en la adsorción de los compuestos de azufre mediante un adsorbente S Zorb SRT (Sulfur Removal Technology) desarrollado por la Compañía Conoco Phillips, y se demostrará que el proceso es económico por su bajo consumo de hidrógeno y la producción de Diesel con baja concentración de azufre.

INDICE

DEDICATORIA
AGRADECIMIENTO
SUMARIO

CAPITULO I: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

- I.1 ANTECEDENTES
- I.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA
- I.3 JUSTIFICACIÓN
- I.4 DEFINICIÓN DE LOS OBJETIVOS
 - I.4.1 OBJETIVOS GENERALES
 - I.4.2 OBJETIVOS SECUNDARIOS
- I.5 FORMULACIÓN DE LA HIPÓTESIS

CAPITULO II: SITUACIÓN ACTUAL DEL DIESEL

II.1 EN EL CONTEXTO MUNDIAL
II.2 EN AMÉRICA LATINA
II.3 EN EL PERÚ

CAPITULO III ESTUDIO DE MERCADO

- **III.1 ANTECEDENTES**
 - III.1.1 ANÁLISIS HISTÓRICO DEL MERCADO
 - III.1.2 ANÁLISIS DE LA SITUACIÓN VIGENTE
 - III.1.3 ANÁLSIS DE LA SITUACIÓN PROYECTADA
- III.2MERCADO PROVEEDOR
 - II.2.1 DISPONIBILIDAD DE MATERIA PRIMA
 - III.2.2 ESTIMACIÓN DE PRODUCCIÓN DEL DIESEL EN EL PERÚ

III.3ANÁLISIS DE LA DEMANDA

III.3.1 VENTA DE COMBUSTIBLES EN EL PERÚ-MBPD

III.3.2 VENTA DE COMBUSTIBLE DIESEL EN EL PERÚ-MBPD

III.4ANÁLISIS DE LOS PRECIOS

III.5 ESTIMACIÓN DE LA CAPACIDAD DE LA PLANTA DE DESULFURIZACIÓN DE DIESEL

III.5.1 MOMENTO ÓPTIMO

III.5.2 ESTIMACIÓN DE LA CAPACIDAD DE LA PLANTA

CAPITULO IV ESTUDIO LEGAL CAPITULO V ESTUDIO AMBIENTAL CAPITULO VI MATERIA PRIMA

VI.1 FUENTE

VI.2 UBICACIÓN DE LA FUENTE

VI.3 CARACTERÍSTICAS DEL DIESEL EN EL PERÚ

CAPITULO VII PROCESO DE DESULFURIZACIÓN

VII.1 DEFINICIÓN

VII.2 FUNDAMENTO TEÓRICO

VII.2.1QUÍMICA DE LA DESULFURIZACIÓN

VII.2.2 VARIABLES DE OPERACIÓN DE DESULFURIZACIÓN

VII.3 PROPUESTAS Y SELECCIÓN DE TECNOLOGÍA

VII.3.1PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO (HDS)

VII.3.2PROCESO DE LA TECNOLOGIA S ZORB DESARROLLADO POR LA CONOCO PHILLIPS

VII.3.2.1 DESCRIPCIÓN DEL ADSORBENTE

VII.3.2.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

A. ETAPA DEL REACTOR

B. ETAPA DEL REGENERADOR

C. ETAPA DEL REDUCTOR

VII.3.2.3 QUÍMICA DEL PROCESO

VII.3.2.4 VARIABLES DE OPERACIÓN

VII.3.2.5 BALANCES DE CARGA Y PRODUCTOS DEL PROCESO

CAPITULO VIII EVALUACION ECONOMICA

VIII.1 INTRODUCCIÓN

VIII.2 EVALUACIÓN ECONÓMICA DEL ESQUEMA PROPUESTO

VIII.2.1 CÁLCULO DEL MONTO DE INVERSIÓN ISBL

VIII.3 BASES PARA LA EVALUACIÓN ECONÓMICA DEL PROCESO

VIII.3.1 PRINCIPALES ASUNCIONES

CAPITULO IX CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

IX.1 CONCLUSIONES

IX.2 RECOMENDACIONES

CAPITULO X ANEXOS

CAPITULO XI BIBLIOGRAFIA Y PÁGINAS WEB

CAPITULO I: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

I.1 ANTECEDENTES

El combustible Diesel es el más utilizado en el mercado nacional; sin embargo, presenta en su composición un alto contenido de azufre, entre 2 mil y 5 mil partes por millón (ppm), lo cual es perjudicial para el medio ambiente y la salud humana. Por lo que, el Estado ha promulgado leyes para que las refinerías inviertan en la modernización de sus instalaciones y en la elaboración de proyectos para disminuir el contenido de azufre.

Debido a este problema se buscan nuevos procesos que permitan la Desulfurización del Diesel para obtener concentraciones de azufre menores a 50 ppm, lo cual traerá beneficios como: la mejora de la combustión de los vehículos, la reducción de emisiones de dióxido de azufre, SO2, así como la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero que contribuyen con el cambio climático. La reducción del azufre en el Diesel, además de ser un requerimiento legal, en el futuro será una necesidad, ya que la tendencia global es procesar crudos pesados por la disminución de reservas de crudos livianos a nivel mundial. Los crudos pesados en forma general se caracterizan por tener un bajo API y ser ácidos (alto contenido de azufre). Debido a su composición se incrementará la concentración y complejidad de los compuestos azufrados en las cargas de las unidades de Procesos de Refinación.

I.2PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El estudio se va a centrar en optimizar el proceso de Desulfurización del combustible Diesel en base a su alta concentración de azufre. La mayoría de los procesos actualmente desarrollados a nivel mundial tienen un alto consumo de hidrógeno o son relativamente caros por lo que no es rentable este tratamiento. Para el caso de nuestro país una concentración

promedio de 4000 ppm de azufre deberá ser reducido a 50 ppm o menos, el cual debe ser mediante un proceso que sea económicamente viable y cumplir con los estándares de calidad deseadas.

I.3 JUSTIFICACIÓN

Como existe la tendencia de que el consumo del Diesel se encuentre en aumento, debido a los diferentes mercados como transporte, industria y comercio, la alta concentración de azufre en el diesel afectará principalmente a la salud de las personas y la contaminación del Medio Ambiente por lo que se debe implementar procesos de Desulfurización a nivel Nacional pero es recomendable que esto sea mediante procesos económicamente viables.

Además que la disminución de la concentración del azufre ya se encuentra aprobado por Decreto Supremo Nº 061-2009-EM y en el año 2015 ya debe aplicarse a nivel nacional, por lo que las Refinerías están obligadas a cumplir con lo establecido por ley.

1.4 DEFINICIÓN DE LOS OBJETIVOS

I.4.1 OBJETIVOS GENERALES

- Mejorar el manejo de los procesos industriales que el país tiene con la implementación de nuevas tecnologías que permitan optimizar la producción de combustible Diesel con menor concentración de azufre.
- Demostrar la factibilidad de la implementación de un proceso de desulfurización y la rentabilidad de éste al extraer y comercializar el azufre del Diesel. Para luego venderlo como materia prima en la producción de otros compuestos como el ácido sulfúrico.

I.4.2 OBJETIVOS SECUNDARIOS

- Comparar las tecnologías más empleadas en el proceso de Desulfurización a nivel mundial, entender sus ventajas y desventajas de cada uno de ellos en caso se desee implementar en nuestro país.
- Encontrar un Proceso de Desulfurización que genere los mínimos gastos de operación y que cumpla con todos los requerimientos legales, ambientales y de calidad del Estado.

I.5 FORMULACIÓN DE LA HIPÓTESIS

La disminución de la concentración de azufre en el Diesel se logrará a través del proceso de Desulfurización mediante el principio de adsorción de los compuestos de azufre existentes en el Diesel, principalmente los tiofenos, a través de un adsorbente desarrollado por la Conoco Phillips, además que será rentable debido al bajo consumo de Hidrógeno que se requiere para las reacciones que se dan dentro del reactor del proceso. Otro beneficio de este proceso es comercializar el azufre obtenido para la producción de ácido sulfúrico debido a su alto consumo a nivel nacional y en el mercado externo.

CAPITULO II: SITUACIÓN ACTUAL DEL DIESEL II.1EN EL CONTEXTO MUNDIAL

En la Figura II-1 se muestra el contenido de azufre en el combustible diesel a nivel mundial hasta octubre de 2009.

Niveles de azufre en combustible diesel : situación mundial a octubre de 2009

15 y menos*

>15 - 50

>50 - 500

>500 - 2000

>5000 y amba

Datos contradictorios / inexistentes

información en partee por milior(ppm)

Pare mále información en partee por milior(ppm)

Pare mále información en partee por milior(ppm)

Figura II-1. Contenido de azufre en el Diesel a nivel mundial

Fuente: UNEP- Octubre 09

En países como Estados Unidos y Suecia se obtiene un combustible diesel con concentraciones de azufre menores a 15 ppm debido a que se emplean tecnologías de Ultra Low Sulfur Diesel.

II.2 EN AMÉRICA LATINA

En la Figura II-2 se desea comparar la concentración de azufre (ppm) en el Diesel en América Latina en referencia hasta Febrero del 2010.

Se observa que Chile es uno de los países que produce y utiliza diesel con niveles de azufre de 15 a 50 ppm, mientras Perú continúa con 2000 a 5000 ppm en la producción de diesel.

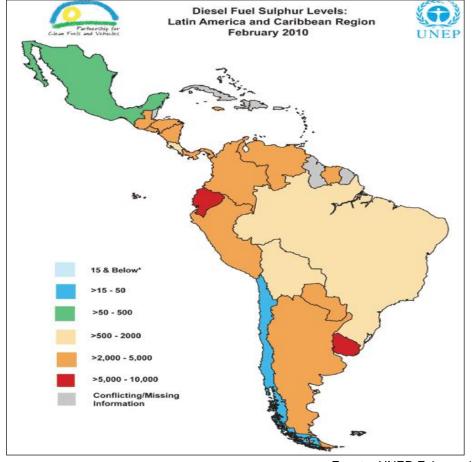


Figura II-2. Contenido de azufre en el Diesel en América Latina

Fuente: UNEP-Febrero 10

La tendencia a nivel de América Latina se orienta a bajar la concentración de ppm del azufre en los combustibles, principalmente el Diesel.

II.3 EN EL PERÚ

Debido al alto contenido de azufre en el Diesel, el Ministerio de Energía y Minas-MEM, emitió el Decreto Supremo D.S. 025-2005, que establecía el plazo de cinco años para que las refinerías implementaran la reducción del contenido de azufre; es decir, en enero del 2010 ya se debería estar comercializando un Diesel con concentración de 50 ppm de azufre en todo el país; sin embargo, no ha habido una decisión política por parte del Estado para que se aplique esta norma legal, pues no ha realizado inversiones en la Refinería Talara para que la Refinería La Pampilla también empiece con sus proyectos, y así después las dos Refinerías comercialicen productos a precios similares con respecto al contenido de azufre. El último Decreto Supremo con respecto al tema es el D.S Nº 061-2009-EM, el cual posterga hasta el año 2015 y así dar tiempo a las Refinerías para que desarrollen sus proyectos de inversión para que cumplan la exigencia del Diesel con 50 ppm de azufre.

Entre las soluciones alternativas que tenemos en este año 2010 es la importación de Diesel S-50 y el uso del Biodiesel. Pero aún así se debe procurar que las refinerías inviertan en proyectos de unidades de Desulfurización.

Las unidades ejecutoras serían las dos más grandes refinerías del Perú, la empresa estatal Refinería Talara de Petroperú y la Refinería La Pampilla de la Compañía Repsol.

CAPITULO III: ESTUDIO DE MERCADO

III.1 ANTECEDENTES

El Estudio de Mercado para la producción de Diesel con bajo azufre es importante para la evaluación del desarrollo del Proyecto de Desulfurización, además de cumplir con los requerimientos legales y ambientales que exige el Estado, es necesario conocer el mercado al cual se harán las ventas del Diesel. A continuación se presenta la situación en que se encuentra el mercado del Diesel y que alternativas se tiene en una situación proyectada.

III.1.1 ANÁLISIS HISTÓRICO DEL MERCADO

El mercado del Diesel ha venido aumentando en los últimos años (2007-2009), sobre todo en los medios de transporte vehicular y en las Industrias. Lo cual se puede observar en la Tabla N° III.1

Tabla N° III.1 Demanda de Diesel por Actividad Económica-MBPD

Actividad Económica	2007	2008	2009
Agropecuario	0.27	0.28	0.25
Construcción	1.74	1.90	2.31
Electricidad	0.79	2.05	1.10
Manufactura	4.02	3.70	3.60
Minería e Hidrocarburos	10.93	13.06	13.06
Otros Servicios	1.70	1.79	2.07
Pesca	0.73	0.70	1.07
Transporte	4.62	5.18	5.27
Comercio*	45.55	49.70	50.06

*En la actividad de Comercio, incluye EESS/Grifos y Distribución Minorista

Fuente: Osinergmin

La actividad económica con mayor demanda del Diesel, es el Comercio el cual ha venido aumentando desde el año 2007 hasta el 2009. Es notable en esta actividad, la comercialización en los grifos, por lo que en el transporte vehicular es en el cual hay una mayor venta de Diesel.

III.1.2 ANÁLISIS DE LA SITUACIÓN VIGENTE

Hasta el año 2010 el Diesel que se comercializaba tenía un promedio de 2000-5000 ppm de azufre en su composición, por lo que ahora las refinerías están optando por la importación de Diesel S-50 para así disminuir el alto contenido de azufre; también, desde Enero del 2009 se está combinando el Diesel 2 con Biodiesel (2%) para producir Diesel B2, y a partir de Enero del 2010 se combina el Diesel 2 con Biodiesel (5%), pero es importante mencionar que el 2% y 5% de Biodiesel en el Diesel 2 no tiene una significante disminución del azufre. Sólo se hace por el cumplimiento de la Ley N° 28054, para promover el mercado de los Biocombustibles.

III.1.3 ANÁLSIS DE LA SITUACIÓN PROYECTADA

Las dos refinerías con mayor capacidad de producción, Refinería Talara y La Pampilla, implementarán procesos nuevos para la producción del Diesel con concentraciones menores a 50 ppm de azufre, como lo exige la ley 28694 y el Decreto Supremo D.S Nº 061-2009-EM. Este último Decreto Supremo amplía el plazo hasta el 2015 la producción del Diesel con 50 ppm de azufre.

El 2007 la Refinería de Talara (Petroperú) contrató a la consultora Arthur D. Little para el Estudio de Factibilidad del Proyecto de Modernización de la Refinería, el cual fue terminado y aprobado por el Directorio de Petroperú en Mayo del 2008. En Setiembre del 2008 se realiza el proceso de selección de tecnologías a usar y la contratación de las

licencias como diseños básicos del proceso. Estaba previsto, según disposición del gobierno a la inversión, que a partir del 2011 se empezaría con el proyecto de modernización, en el cual estaba incluido el proceso de Hidrotratamiento del Diesel, pero debido a problemas de inversión se ha retrasado el inicio del proyecto.

En Noviembre del 2008, en el "Segundo Programa de Emisión de Valores de Refinería La Pampilla S.A.A. - Instrumentos de Corto Plazo" en una Oferta Pública Primaria La Refinería La Pampilla, estimó que la inversión necesaria a fin de cumplir con las exigencias de las normas señaladas por el Estado Peruano, asciende aproximadamente a US\$450 millones a ser efectuadas en las plantas de Desulfurización, hidrógeno y recuperación de azufre, entre otras. La inversión podría realizarse entre el año 2008 y el 2015 mencionaron, no obstante, la implementación de las unidades relacionadas con el tratamiento del combustible diesel culminará de acuerdo con el cronograma legal.

III.2 MERCADO PROVEEDOR

III.2.1 DISPONIBILIDAD DE MATERIA PRIMA

Para el Proceso de Desulfurización se tomara como materia prima el Blending Diesel que se obtiene en la Refinería. Pues lo que se quiere es disminuir el contenido de azufre del Diesel que se produce en la Refinería, es decir que siempre tendremos materia prima disponible.

Para el Blending Diesel en la Refinería La Pampilla generalmente se requiere los siguientes compuestos:

- Diesel
- Gasóleo Ligero de Vacío (LVGO)
- Nafta
- Aceite Cíclico Ligero (LCO)
- Diesel del Visbraking

III.2.2 ESTIMACIÓN DE PRODUCCIÓN DEL DIESEL EN EL PERÚ

La producción nacional del Diesel se puede obtener de la producción de cada Refinería, lo cual será variable en el transcurso de cada año, pues depende de la demanda en el mercado (Ver Figura III-1). Para esto tomaremos como referencia la producción de las Refinerías Talara, La Pampilla y Conchán.

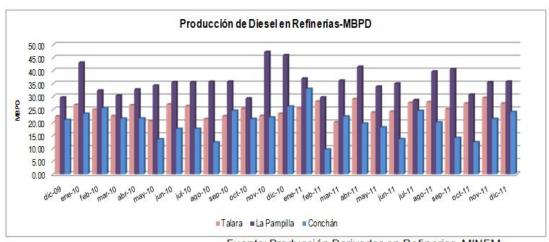


Figura III-1. Producción de Diesel en Refinerías-MBPD

Fuente: Producción Derivados en Refinerias-MINEM

Los datos de producción de Diesel presentados en la Figura III-1 incluyen la producción de Diesel B2, Diesel B2-S50, Diesel B5 y Diesel B5-S50. En Diciembre del 2010 la refinería La Pampilla inicia la producción de diesel B5 y diesel B5-S50, pero recién en Enero del 2011 se inicia su venta.

Se puede analizar de la Figura III-1 que las Refinerías con mayor de producción son La Pampilla y Talara. También se puede observar que la producción total no es la misma en el transcurso del año, pues esta es variable según la demanda del mercado.

La Producción del Diesel en las Refinerías no tienen las mismas características, en especial en la concentración de azufre, pues esto

depende de la calidad de crudo que se usa como carga en cada Refinería, en la Figura III-2 se da la concentración de azufre en cada Refinería con respecto al Diesel.

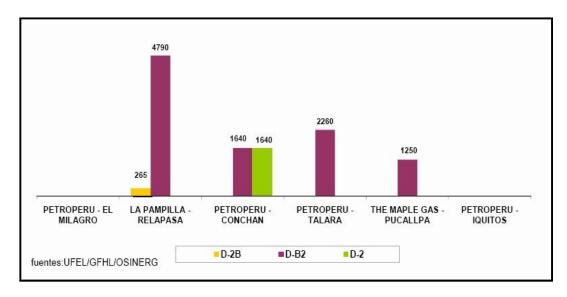


Figura III-2 Contenido de Azufre en Refinerías 2009-II (ppm)

*En Petroperú- El Milagro no se realizó la supervisión por motivo de bloqueo de carretera y en Petroperú-Iquitos no retiraron muestras de de Diesel B2 por encontrarse en preparación.

La Refinería La Pampilla contiene mayor concentración de azufre en el Diesel, seguida por la Refinería Talara, por lo que es conveniente realizar el estudio técnico para el proceso de Desulfurización en estas dos refinerías, pues también se obtendría una alta producción de SO2 que luego se puede vender como producto intermedio para la producción de ácido sulfúrico. La exportación del acido sulfúrico se puede observar en el Anexo 4.

III.3 ANÁLISIS DE LA DEMANDA

Para tener una mejor visión de la demanda del Diesel en el país,

primero se analiza la variación de las ventas totales de combustibles de Diciembre del 2009 hasta Diciembre del 2011 que se presenta en la Figura III-3, luego se analizará la variación de ventas solamente del Diesel (Tabla N° III.2). La demanda del mercado del Diesel también se puede analizar desde la Balanza Comercial de Hidrocarburos, porque refleja la necesidad de importar este producto para satisfacer el mercado nacional.

III.3.1 VENTA DE COMBUSTIBLES EN EL PERÚ-MBPD

En el siguiente gráfico presentamos la variación de ventas en todos los combustibles que se encuentran en el mercado nacional.

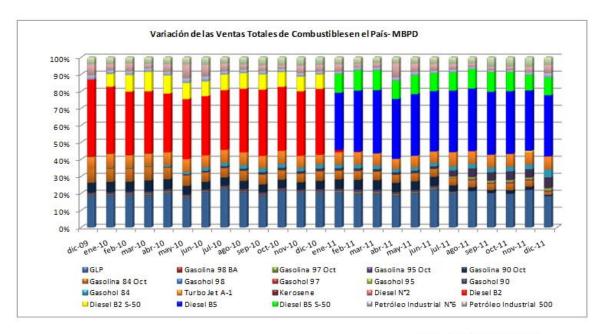


Figura III-3. Variación Ventas de Combustibles en el País-MBPD

Fuente: MINEM-Dic 11

En la Figura III-3 se observa que el combustible con mayor venta es el Diesel B2/B5, desde Enero a Marzo del 2010 aumenta de 45% a 48%, en Abril del 2010 por la demanda del mercado disminuyen las ventas en 3% y cae hasta 43% en Junio del 2010. Después de Junio la tendencia

de venta de Diesel tiende a subir por lo que se alcanza hasta un 47%. El comportamiento de ventas de Diesel durante el 2011 es similar con una menor variación, obteniéndose en promedio de ventas durante el año del 47%. Es importante resaltar que a partir del 01 de Enero 2009 no se comercializaba Diesel 2 sino Diesel B2, según el decreto supremo D.S. 021-2007-EM que exige que la composición del Diesel B2 sea con 2% de Biodiesel. Y a partir de Enero del 2010 se comercializa Diesel B5, en el cual se tiene 5% de Biodiesel.

III.3.2 VENTA DE COMBUSTIBLE DIESEL EN EL PERÚ-MBPD

Los volúmenes totales (en MBPD) con referente al Diesel se presenta en la Tabla N° III.2 y Figura III-4.

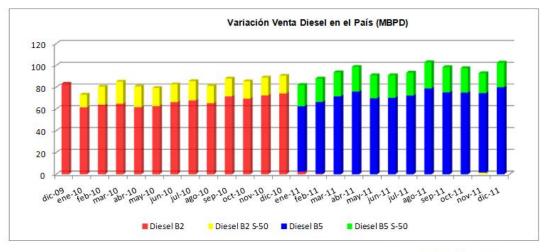
Tabla N° III.2 Variación de Ventas de Diesel en el País- MBPD

MBPD	dic-09	ene-10	feb-10	mar-10	abr-10	may-10	jun-10	jul-10	ago-10	sep-10	oct-10	nov-10	dic-10
Diesel N°2	0.00	0.09	0.01	0.01	0.16	12.55		15				6	
Diesel B2	83.2	61.47	63.81	64.87	61.62	62.63	66.26	67.9	65.26	71.48	69.4	72.54	74 25
Diesel B2 S-50		11.69	16.74	20.3	19.11	16.66	16.35	17.63	16	16.44	16.04	16.39	16 22
Diesel B5			28										
Diesel B5 S-50													

MBPD	ene-11	feb-11	mar-11	abr-11	may-11	jun-11	jul-11	ago-11	sep-11	oct-11	nov-11	dic-11
Diesel N°2			Arteriol Coco			CONTRACTOR AND ADDRESS	100000000000000000000000000000000000000	A STATE OF THE PARTY OF THE PAR				
Diesel B2	2.32	0.42										
Diesel B2 S-50	0.04		1				3				1.48	
Diesel B5	60.09	65.98	71.54	75.91	69.82	70.3	72.26	78.8	75.21	74.95	72.99	79.9
Diesel B5 S-50	19.64	21.58	22.15	22.78	21.17	20.76	21.03	24.13	23.21	22.51	18.43	22.64

Fuente: MINEM-Dic 11

Figura III-4. Variación Ventas Diesel en el País-MBPD



Fuente: MINEM-Dic 11

De la Figura III-4, se observa que la demanda total de Diesel B2 y el Diesel S- 50 hasta Diciembre del 2010 se encontraba en un ligero aumento, y ahora el Diesel B5 y Diesel B5-S50 hasta Diciembre del 2011 continua con un aumento y ha llegado a aproximadamente a 100 MBDP. Por lo que todavía el Diesel representa de gran importancia en el mercado nacional. Luego se analiza la balanza comercial de hidrocarburos del mes de

Diciembre del 2011 con respecto al combustible Diesel 2 y Diesel S-50ppm.

Tabla N° III.3. Exportaciones FOB-MBLS

EXPORTACIONES-FOB									
	EMPRESA DICIEMBRE-2011								
PRODUCTO (MBLS)	RELAPSA	PETROPERU	OTROS	TOTAL	US\$/BL	MUS\$			
Diesel B-5			0.21	0.21	157.94	33.17			
Diesel D2	1.57		//	1.57	139.86	219.58			
Diesel 2-B2/BA-Diesel 2-50ppm			0.10	0.10	157.45	15.75			

Fuente: Aduanas

Tabla N° III.4. Importaciones CIF-MBLS

		IMPORTA	CIONES-CIF				
		EMI	PRESA		DI	CIEMBRE-	2011
PRODUCTO (MBLS)	RELAPSA	PETROPERU	MANU PERU	OTROS	TOTAL	US\$/BL	MUS\$
Diesel 2							
Diesel 2-50ppm	657.54	515.97	129.98	45.71	1349.20	129.33	174492.04

Fuente: Aduanas

En ese mes de Diciembre del 2011, hubo un déficit en la Balanza Comercial de Hidrocarburos fue de 149.85 MMUS\$, los productos de mayor importación fueron el Petróleo crudo, Diesel 2 y Diesel 2-50ppm. Las empresas que más han importado Diesel 2-50ppm fueron la Refinería La Pampilla de Repsol S.A, le sigue la Refinería Talara de Petroperú y finalmente la empresa Manu Perú Holding.

Como dato adicional se analiza la Demanda del Diesel por departamentos, el cual se presenta en la Tabla N° III.5, este dato está

actualizado hasta el mes de Julio del 2009. En el cual se observa que el mayor consumo se da en la parte central del Perú, en especial en el departamento de Lima, debido al gran número del parque automotor y las industrias que tienen un alto volumen de consumo del Diesel.

Tabla N° III.5. Demanda del Diesel en el Perú - BPD

	2008	jul-09	%
Norte	18137	18067	23.1%
La libertad	5908	5980	
Cajamarca	4278	4218	
Piura	3054	3081	
Lambayeque	2185	2199	
Loreto	1238	1002	
San Martin	897	1050	
Amazonas	339	306	
Tumbes	238	231	
Centro	43850	42606	54.4%
Lima	29106	28285	
Ancash	5215	4612	
Ica	3026	3314	
Junín	2560	2391	
Ucayali	1335	1291	
Ayacucho	832	1107	
Pasco	1135	924	
Huánuco	394	430	
Huancavelica	247	252	
Sur	16502	17700	22.6%
Arequipa	6610	6528	
Cusco	3124	3405	
Moquegua	2755	3191	
Puno	1338	1809	
Madre de Dios	1711	1702	
Tacna	964	1065	
Apurímac	616	674	
TOTAL	78489	78373	100.0%

Fuente: Osinergmin

III.4 ANÁLISIS DE LOS PRECIOS

Los precios netos del combustible Diesel generalmente dependen del contenido de Azufre que tiene el producto, lo cual es independiente en cada Refinería. Para el caso de Petroperú se presenta a continuación:

Precio Diesel B2 10.00 6.92 6.92 7.45 7.45 7.45 7.45 7.45 7.45 8.15 9.00 8.00 5.59 (.59 7.97 5.97 5.97 7.00 6.00 Solesigaló 5.00 4.00 3.00 2.00 1.00 junog agoog agoog agoog agoog agoog agoog agoog agoog agoog about agoog agoog about agoog agoog

Figura III-5 Variación del Precio del Diesel (B2/B5)- Petroperú

Fuente: MINEM- Diciembre 11

El precio del Diesel estuvo estable de S/. 5.59 / gal desde Abril hasta Noviembre del 2009. A partir del 01 de Enero del 2010 hasta el mes de Diciembre del 2010 subió hasta S/. 7.40 / gal, debido al ingreso del Diesel 2 S- 50 al mercado por disposición del D.S 061-2009 EM, que exige la venta de Diesel con 50 ppm de azufre en Lima y Callao. Desde Enero del 2011 hasta Diciembre ha continuado subiendo debido al ingreso del Diesel 5-S50, por lo que el precio ha alcanzado hasta S/. 9.21 / gal. El precio del Diesel según Osinergmin para la Refinería La Pampilla de Abril a Diciembre del 2009 es de S/. 5.67 / gal del 2009. De Enero del 2010 a Diciembre del 2011 los precios son iguales a los de Petroperú. Con respecto a su precio de referencia de importación, fue S/. 4.42 / gal, al cual se incluye el ajuste de calidad por contenido de azufre y número de cetano. El factor de ajuste por azufre se actualizará mensualmente, el primer día de cada mes calendario.

Para la semana del 05 al 11 de Abril del 2011 los factores de aportación y compensación en referencia al Diesel B5 según contenido de azufre se muestra en la Tabla N° III.6.

Tabla N° III.6. Factor de ajuste con respecto al azufre-Abril 2011

			Factores	
Productos	Limite Superior	Limite Inferior	Aportación	Compensación
Diesel B5 0 <s<2500 ppm<="" td=""><td>7.45</td><td>7.35</td><td>=</td><td>2.30</td></s<2500>	7.45	7.35	=	2.30
Diesel B5 2500 <s<5000 ppm<="" td=""><td>7.45</td><td>7.35</td><td>-</td><td>2.08</td></s<5000>	7.45	7.35	-	2.08

*Ajuste dado en Soles/galón

Fuente: MINEM

III.5 ESTIMACIÓN DE LA CAPACIDAD DE LA PLANTA DE DESULFURIZACIÓN DE DIESEL

III.5.1 MOMENTO ÓPTIMO

El momento óptimo sería durante el primer trimestre del año 2012, pues el desarrollo del proyecto es a largo plazo, es decir un promedio de 4 a 5 años.

VII.3.2.2 ESTIMACIÓN DE LA CAPACIDAD DE LA PLANTA

La localización de la planta de Desulfurización del Diesel se realizaría dentro de las Refinerías debido a que su carga de alimentación son diversos derivados que se obtienen durante el proceso de refinación. Se sugiere para que esta planta tenga un alto grado de rentabilidad, vender los 2 productos que más se obtienen en el tratamiento del Diesel, aparte del Diesel con menos azufre, la máxima cantidad de azufre como SO₂, En la Figura III-6, se presenta las Refinerías que operan en el Perú. Las 2 refinerías que producen combustible Diesel con altas concentraciones de azufre son las Refinerías Talara y La Pampilla, además tienen mayor capacidad de producción.

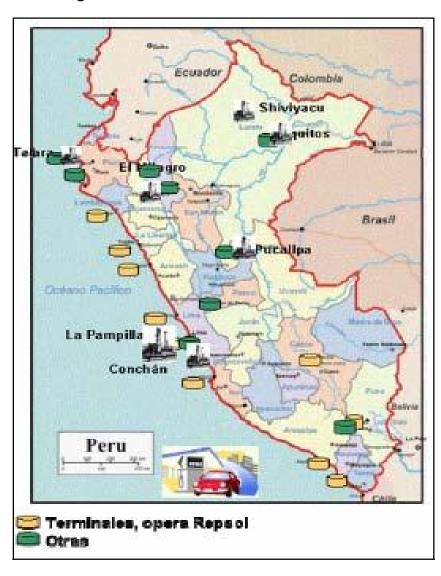


Figura III-6. Ubicación de las Refinerías en el Perú

La capacidad del proceso dependerá del volumen del Diesel 2 que se obtiene en las Refinerías el cual para el caso del Proyecto de Modernización de la Refinería Talara será de 41 MBPD, según el esquema de la Figura III-7.

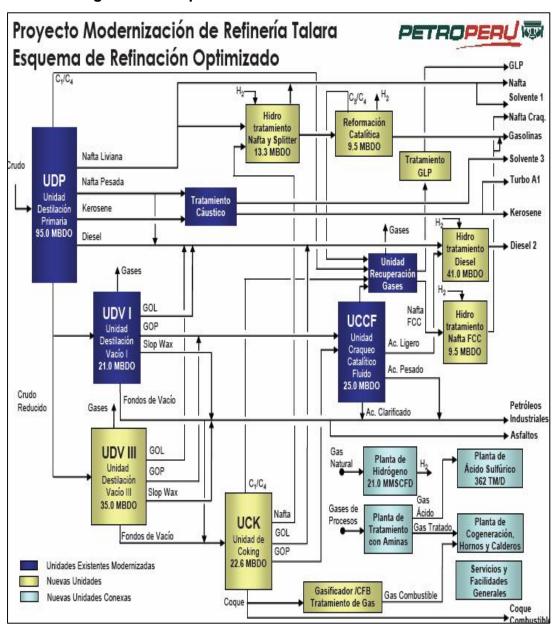
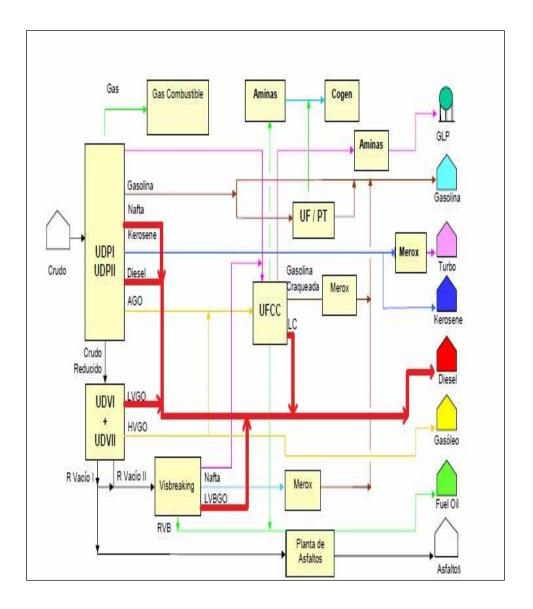


Figura III-7. Esquema de la Refinería Talara Modernizada

Fuente: Informe final del PMRT

Para el caso de la Refinería de La Pampilla (Ver Figura III-8) se tiene una capacidad promedio de 39 MBPD de producción de Diesel. En el desarrollo de esta tesis se considerará una carga de 40 MBPD.

Figura III-8. Esquema de la Refinería La Pampilla actualmente



Fuente: Revista Anual de la Refinería La Pampilla

CAPITULO IV: ESTUDIO LEGAL

La disminución de la concentración de azufre en los productos de que se obtienen de las Refinerías es un tema que ha sido planteado y está siendo exigido por diversas leyes y decretos supremos dados por el Estado Peruano. A continuación se presentan estos reglamentos y sus modificaciones que han sido publicadas desde el 2003 hasta el 2010.

1. **Ley N° 28054** del 7 de Agosto del 2003, Ley de promoción del mercado de Biocombustibles, establece el marco general:

Para promover el desarrollo del mercado de los biocombustibles sobre la base de la libre competencia y el libre acceso a la actividad económica, con el objetivo de diversificar el mercado de combustibles, fomentar el desarrollo agropecuario y agroindustrial, generar empleo, disminuir la contaminación ambiental y ofrecer un mercado alternativo en la Lucha contra las Drogas.

2. El **D.S Nº 025-2005-EM** del 05 de Julio del 2005, Aprueban Cronograma de Reducción Progresiva del Contenido de Azufre en el Combustible Diesel Nº 1 y 2, establece:

Para el Combustible Diesel Nº 1

Año	60 días calendario posteriores a la vigencia de la presente norma	1 de enero de 2010
Maximo azufre total % masa	0.3	0.005

Para el Combustible Diesel Nº 2

Año	60 días calendario posteriores a la vigencia de la presente norma	1 de enero de 2010
Maximo azufre		2 18 to 10 10 11 118
total % masa	0.5	0.005

Para el Combustible Diesel Nº 2 especia	Para el	Combustible	Diesel	Nº 2 e	specia
---	---------	-------------	--------	--------	--------

Año	60 días calendario posteriores a la vigencia de la presente norma	1 de enero de 2010
Maximo azufre total % masa	0.05	0.005

- 3. La Ley 28694 del 20 de marzo del 2006, Establece
- En el artículo 2 hace referencia que a partir 1 de Enero 2010, queda prohibida la comercialización para el consumo interno del combustible Diesel cuyo contenido de azufre sea superior a las 50 ppm.
- En el artículo 3 señala que a partir de 1 de Enero 2008, se determinará el ISC (Impuesto Selectivo al Consumo) a los combustibles según su grado de nocividad para la salud de la población. Para la realización de esto se harán las coordinaciones entre el MEF y el CONAM.
- El artículo 4 señala la prohibición de importación de Diesel 1 y 2 con niveles de azufre superiores a 2500 ppm, también prohíbe la venta de este combustible para el mercado interno con un contenido superior a 5000 ppm.

En la Figura IV-1 se representa la disminución progresiva de la concentración de azufre en el Diesel 2, desde el 2006 hasta el 2010.

Figura IV-1. Concentración de azufre Diesel 2 –ppm (2006-2010)

No Producir > 5000 ppm 2920 3013

No Importar > 2500 am 50 ppm 2005 2006 2007 2010 2008 2009

- 4. El **D.S. 021-2007-EM** del 18 de Abril del 2007, Aprueban Reglamento para la Comercialización de Biocombustibles. Contiene las normas sobre la comercialización y distribución de biocombustibles puros y sus mezclas con combustibles líquidos derivados de los hidrocarburos tales como las gasolinas y Diesel N° 2, además:
- Obligatorio Gasohol Enero 2010
- Obligatorio B2 Ene 2009
- Obligatorio B5 (5%) Ene 2011
- El B100 (100%) y B20 (20%) solo autorizados por DGH del MEM
- 5. El **D.S** Nº 012-2008-EM del 19 de Febrero del 2008, Reglamento de Participación Ciudadana para la Realización de Actividades de Hidrocarburos, que establece principalmente uniformizar las disposiciones normativas, fortaleces los derechos de acceso a la información a los pueblos indígenas y la población involucrada sobre proyectos de inversión en hidrocarburos y a su vez promover las relaciones armoniosas entre las poblaciones, el Estado y las empresas.
- 6. El **D.S Nº 061-2009-EM** del 04 de Septiembre del 2009, el cual posterga hasta el 2015 el plazo que tendrían las refinerías (Petroperú y Repsol) para reducir de 5,000 a 50 ppm el contenido de azufre a nivel nacional, pero el artículo 2 señala que a partir del 1º de enero de 2010 queda prohibida la comercialización de Diesel B2 con un contenido de azufre mayor a 50 ppm en los establecimientos en donde se expenda dicho combustible para uso automotriz, ubicado en la provincia de Lima y en la Provincia Constitucional del Callao.
- 7. La **R.M Nº 139-2012-MEM/DM** del 16 de Marzo del 2012, en el cual se establecen prohibición de comercializar y usar Diesel B5 con un contenido de azufre mayor a 50 ppm en los departamentos de Lima, Arequipa, Cusco, Puno y Madre de Dios y en la Provincia Constitucional del Callao, en un plazo máximo de ciento veinte (120) días calendario, contados

a partir de la publicación de la presente Resolución. En el mencionado plazo el Diesel B5 que se comercialice en los citados departamentos y en la Provincia Constitucional del Callao deberá alcanzar el nivel de azufre permitido.

CAPITULO V: ESTUDIO AMBIENTAL

El siguiente estudio de impacto ambiental trata de evitar las consecuencias que puede resultar de las operaciones como también de mitigar los posibles riesgos durante el desarrollo del proceso en la refinería.

El crudo contiene azufre y nitrógeno que durante el proceso de refinación son convertidos principalmente en H₂S y NH₃, y en mucho menor grado, sulfuros orgánicos (COS and CS₂) y mercaptanos (RSH). Para tener un mejor control de estos contaminantes se siguen las normas y estándares más estrictos con respecto al cuidado del medio ambiente, por lo cual se busca hacer un buen manejo en la gestión de azufre dentro de las refinerías, teniendo en cuenta además las diferentes composiciones de los crudos tratados en las refinerías. Como respaldo a esto se ha considerando las leyes dispuestas por el Estado, las cuales son las siguientes:

- 1. Conformidad con el Reglamento Nacional para la Aprobación de Estándares de Calidad Ambiental y Límites Máximos Permisibles, Decreto Supremo Nº 044-98-PCM, se aprobó el Programa Anual 1999, para Estándares de Calidad Ambiental y Límites Máximos Permisibles, conformándose el Grupo de Estudio Técnico Ambiental "Estándares de Calidad del Aire" GESTA AIRE.
- 2. Aprueban el Reglamento de Estándares Nacionales de Calidad Ambiental del Aire Decreto Supremo Nº 074-2001-PCM.

En el artículo 4 de este Decreto Supremo se describen los estándares primarios de calidad del aire considerando los niveles de concentración máxima de los siguientes contaminantes del aire:

Tabla N° V.1 Estándares Nacionales de Calidad Ambiental del Aire

	13	Formato	del estándar		
Contaminante	Periodo	Valor (mg/m³)	Formato	Método de análisis¹	
Dióxido de	Anual	80	Media aritmética anual	Fluorescencia UV	
azufre	24 horas	365	NE ⁴ más de 1 vez al año	(método automático)	
D14 40 ³	Anual	50	Media aritmética anual	Separación inercial /	
PM-10 ³	24 horas	150	NE más de 3 veces / año	filtración (gravimetría)	
unitar a	8 horas	10000	Promedio móvil	Infrarrojo no dispersivo	
Monóxido de carbono	1 hora	30000	NE más de 1 vez al año	IRND (método automático)	
Dióxido de	Anual	100	Promedio aritmético anual	Quimiluminiscencia	
nitrógeno	1 hora	200	NE más de 24 veces / año	(método automático)	
Ozono	8 horas	120	NE más de 24 veces / año	Fotometría UV (método automático)	
	Anual ²	0.5	Promedio aritmético mensual	Método PM-10	
Plomo	Mensual	1.5	NE más de 4 veces / año	(espectrofotometría de absorción atómica)	
Sulfuro de hidrógeno	24 horas			Fluorescencia UV (método automático)	

O método equivalente aprobado ² Determinado en el D.S N° 069-2003-PCM ³ Material Particulado con diámetro menor o igual a 10 micrómetros ⁴ NE: No exceder Fente: Reglamento de Estándares Nacionales de Calidad Ambiental Del Aire.2001

Tabla N° V.2 Valores de Tránsito

Contaminante	Periodo	Formato de Valor (mg/m³)	el estándar Formato	Método de análisis ¹	
Dióxido de azufre	Anual	100	Media aritmética anual	Fluorescencia UV (método automático)	
PM-10	Anual	80	Media aritmética anual	Separación inercial / filtración (gravimetría)	
	24 horas	200	NE más de 3 veces / año		
Dióxido de nitrógeno	1 hora	250	NE más de 24 veces / año	Quimiluminiscencia (método automático)	
Ozono	8 horas	160	NE más de 24 veces / año	Fotometría UV (método automático)	
Plomo	Anual	1.0	Promedio aritmético mensual	Método PM-10 (espectrofotometría de absorción atómica)	

Fuente: Reglamento de Estándares Nacionales de Calidad Ambiental del Aire.2001

Tabla N° V.3 Valores Referenciales

Contaminante		Formato del estándar			
	Periodo	Valor (mg/m³)	Formato	Método de análisis ¹	
PM-2.5	Anual	15		Separación inercial / filtración (gravimetría)	
	24 horas	65			

Fuente: Reglamento de Estándares Nacionales de Calidad Ambiental del Aire.2001

3. El D.S Nº 015-2006-EM del 02 de Marzo del 2006, Reglamento para la Protección Ambiental en las Actividades de Hidrocarburos, el cual establece:

Las normas y disposiciones para regular en el territorio nacional la Gestión Ambiental de las actividades de exploración, explotación, refinación, procesamiento, transporte, comercialización, almacenamiento, y distribución de Hidrocarburos, durante su ciclo de vida, con el fin primordial de prevenir, controlar, mitigar, rehabilitar y remediar los Impactos Ambientales negativos derivados de tales actividades.

Ahora teniendo en cuenta un proceso de la refinación como es la Desulfurización se ha encontrado los siguientes principales impactos ambientales como su resultado:

• Las emisiones atmosférica, como los óxidos de nitrógeno y azufre, hidrocarburos, monóxido de carbono y olores son normalmente motivo de preocupación y afectan tanto la calidad estética y algunas veces la salud del personal obrero, así como de la comunidad. Por lo que es importante buscar modelos que aporten a la predicción y evaluación de la calidad del Diesel y sus emisiones, se han desarrollado correlaciones estadísticas de las propiedades del Diesel y las emisiones generadas por su combustión en un motor experimental. En la Tabla N° V.4, se presenta los pronósticos de las emisiones al variar la calidad del Diesel.

Tabla N° V.4 Predicción de Emisiones con las Propiedades del Diesel

	Al aumentar					
		Contenido				
La	No. de	de	Contenido de	Contenido		
ΝΟχ	Disminuye	Aumenta	Aumenta	sin efecto		
HC	Disminuye	Aumenta	Aumenta	sin efecto		
COX	Disminuye	Aumenta	sin efecto	sin efecto		
SOχ	sin efecto	sin efecto	sin efecto	Aumenta		
Partículas	disminuye	Aumenta	sin efecto	Aumenta		

NOχ =Óxidos de nitrógeno, HC= Hidrocarburos, COχ= Óxidos de carbono, SOχ =Óxidos de azufre

Fuente: Hydroprocessing for a deep desulfurization and / or aromatics saturation

Por lo cual la reducción de la concentración de azufre y aromáticos indica una reducción en la emisión de hidrocarburos, SOX y COX.

• Los efluentes de agua residual del proceso de refinación, pueden ser de tres tipos: agua libre de petróleo y sustancias orgánicas, agua que accidentalmente ha sido contaminada con petróleo, y agua que continuamente es contaminada con petróleo durante el proceso de refinación. El tratamiento inadecuado de dichos efluentes antes de su vertimiento en el cuerpo acuático receptor puede ocasionar una grave

contaminación de éste que afectaría la salud humana, la biota acuática y uso de los recursos.

- Se generarán desechos sólidos cuya eliminación resulta costosa; si no son tratados correctamente, los lodos pueden dañar los recursos terrestres y acuáticos.
- El ruido puede afectar tanto a los obreros como a la comunidad local.
- El paisaje puede ser degradado por una refinería; las emisiones de humo y niebla pueden causar impactos visuales adversos. Para el caso del almacenamiento del producto (Diesel):
- El riesgo más común es la contaminación del suelo y las aguas superficiales y subterráneas que puede resultar de los escapes de productos por derrames o filtraciones de tanques
- Las emisiones gaseosas de los tanques y durante el manipuleo y transferencia de los productos pueden ocasionar problemas de contaminación, olores y problemas de seguridad.

Para evitar dicho resultado, es conveniente consultar previamente con la DGAA, así como también con los dueños de las tierras, residentes y grupos de interés especial que pueden estar muy interesados en el proyecto. Frecuentemente, estas consultas pueden ayudar a identificar tempranamente sensibilidades ambientales y, de esta manera, desarrollar medidas de mitigación que contrarresten los impactos potenciales.

Entre las principales fuentes de información ambiental con las que se puede contar se incluye:

- Datos regionales
- Imágenes de satélites
- Fotografías aéreas
- Sistema de Información Geográfica (GIS)
- Bases de datos
- Descripción del hábitat
- Mapas ecológicos
- Mapas de suelos
- Mapas de explotación de suelos

- Mapas de sistemas de cultivo
- · Zonificación eco climática
- Clasificación fisiográfica
- Mapas hidrológicos
- Mapas hidrogeológicos
- Datos Numéricos
- Meteorología
- Hidrología
- Calidad de agua
- Población
- Vectores de enfermedades/salud
- Empleo
- Educación
- Producción agrícola
- Producción industrial

CAPITULO VI: MATERIA PRIMA

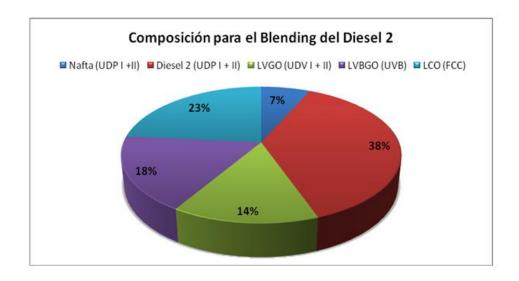
VI.1 FUENTE

Se considerará el caso de la Refinería La Pampilla, por lo que se tendrá una carga o alimentación al proceso el Blending Diesel, el cual es resultado de 5 principales corrientes:

- Diesel
- Gasóleo Ligero de Vacío (LVGO)
- Nafta
- Aceite Cíclico Ligero (LCO)
- Gasóleo Ligero de Visbraking (VBGO)

Las corrientes del Diesel proviene de las Unidades de Destilación Primaria I y II, Unidades de Vacío I y II, Unidad de Visbraking y de la Unidad de Cracking Catalítico Fluidizado. Entonces la proporción en general que se tiene para el Blending del Diesel se presenta en la Figura VI-1.

Figura VI-1. Porcentaje de los compuestos para formar el Blending del Diesel 2



VI.2 UBICACIÓN DE LA FUENTE

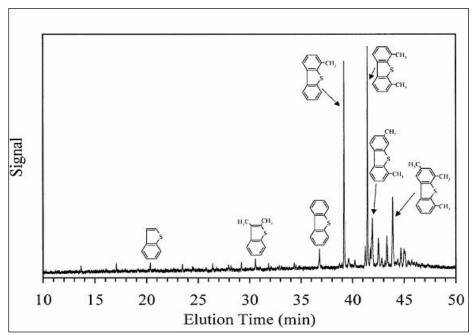
Todos estos productos intermedios serán llevados a un tanque de almacenamiento para que así este alimente al proceso de Desulfurización que será instalado dentro de la Refinería.

VI.3 CARACTERÍSTICAS DEL DIESEL EN EL PERU

Actualmente las leyes peruanas ya tienen definido las especificaciones del Diesel en el Perú, las cuales son implementadas por la Norma Técnica Peruana NTP 321.003 del 2005. Esta se puede ver en el Anexo 3.

Se puede resaltar que el contenido de azufre en el Diesel se debe a compuestos como el Benzotiofeno, por lo que se presenta cromatogramas (Figura VI-2) de un Diesel comercial en Michigan para tener una idea general de su composición.

Figura VI-2. Cromatogramas GC-FPD (Flame Photometric Detection) de un Diesel Comercial



Fuente: Dpto. de Ingeniería Química, Universidad de Michigan

Principalmente contiene:

- Dimetilibenzotiofeno (DMDBT)
- Metildibenzotiofeno (MDBT)
- Dibenzotiofeno (DBT)
- Benzotiofeno (BT)

CAPITULO VII: PROCESO DE DESULFURIZACIÓN

VII.1 DEFINICIÓN

La Desulfurización es la remoción del azufre o compuestos de azufre de los hidrocarburos o mezcla de hidrocarburos derivados del petróleo o gas natural. Este proceso puede también ser usado para tratar los hidrocarburos de otras fuentes como el esquito bituminoso (oil shale) o carbón.

VII.2 FUNDAMENTO TEÓRICO

El proceso de Desulfurización tiene principalmente tres técnicas que son empleadas:

- 1. Hidrodesulfurización catalítica, es uno de los procesos más usados en las refinerías a nivel mundial, el cual relaciona la reacción de los compuestos de azufre con el hidrógeno en la presencia del catalizador, resultando en su descomposición a sulfuro de hidrógeno y los hidrocarburos iniciales que estaban en el compuesto original del azufre (como el Benzotiofeno). Esta hidrogenación puede clasificarse principalmente como no destructivo y destructivo.
 - Hidrogenación no destructivo, o simple, tiene el propósito de mejorar la calidad del producto sin una apreciable alteración del rango de ebullición. Las condiciones empleadas son leves de modo que sólo los materiales más inestables son atacados y los compuestos de azufre, nitrógeno, y oxígeno son inducidos a que formen sulfuro de hidrógeno (H2S), amoniaco (NH3), y agua (H2O), respectivamente.
 - Hidrogenación destructiva (Hydrocracking), se produce la ruptura de los enlaces carbono-carbono con adición de hidrógeno para obtener productos saturados con bajo punto de ebullición. Por lo que este proceso requiere severas temperaturas de reacción (entre 360 a 410 °C, 680 a 770 °F) como altas presiones de hidrógeno para minimizar reacciones que disminuyan la

formación de indeseables productos como el coke. Es por eso que es aplicado a las cargas más pesadas como el residual y crudos pesados.

Uno de los objetivos de cualquier proceso de hidrogenación es la remoción de heteroátomos y metales, específicamente nitrógeno, azufre, vanadio y níquel. Otro es la saturación de estructuras aromáticas, principalmente a través del Hidrotratamiento.

2. La extracción por solvente remueve el contenido de azufre de las corrientes de hidrocarburos. La absorción es ampliamente empleada para la remoción de gases ácidos (H2S y CO2) del gas natural y compuestos livianos del petróleo. Solventes comunes para este proceso son acuosas o soluciones de alcohol de alcanolaminas, y soluciones acuosas de carbonatos álcali.

El tratamiento cáustico, usualmente con hidróxido de sodio acuoso, es ampliamente usado para remover mercaptanos y ácidos orgánicos de la gasolina y ocasionalmente de algunos destilados livianos. Algunos procesos combinan el tratamiento cáustico con la oxidación del mercaptano del aire hasta convertirlos a bisulfuros. Como proceso de "endulzamiento" elimina el mal olor y los problemas de corrosión que se asocian con los mercaptanos sin necesariamente remover azufre de la corriente de hidrocarburos.

H₂S S₈ RSH
Sulfuro de Hidrogeno Azufre Elemental Mercaptanos

Disulfuros

Dibenzotiofeno

Tetrahidrotiofeno

Figura VII-1. Compuestos de Azufre en el Petróleo

3. Adsorción sobre tamices moleculares es ampliamente usado para

Benzotiofeno

Sulfuros

remover compuestos de azufre del gas natural y de corrientes de hidrocarburos ligeros como propano, butano, pentano e incluso en gasolinas ligeras. Este proceso es efectivo para remover sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, sulfuros y disulfuros.

VII.2.1 QUÍMICA DE LA DESULFURIZACIÓN

La velocidad de reacción de hidrogenólisis del enlace C-S en diferentes tipos de compuestos azufrados, ha sido evaluada y llevada a una regla general; con algunas excepciones, la reactividad por orden genérico del enlace C-S presenta el siguiente patrón:

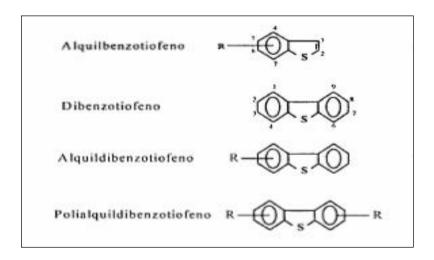
RSSR>RSH>RSR>T>RT>BT>R-BT>DBT>R-DBT

Donde:

R= alquilo, T= Tiofeno, BT= Benzotiofeno, DBT= Dibenzotiofeno

Los compuestos de azufre contenidos en el Diesel se pueden dividir en cuatro grupos de acuerdo a su reactividad, los cuales se muestran en la Figura VII-2.

Figura VII-2. Compuestos del Tiofeno en el Diesel



Fuente: Cinética de Hidrodesulfuración de los Dimetildibenzotiofenos presentes en el Diesel

VII.2.2 VARIABLES DE OPERACIÓN DE DESULFURIZACIÓN

La eficiencia de cualquier proceso de Desulfurización está relacionada por el rendimiento de obtención de productos libre de azufre. Por lo que hay muchas variables de operación los cuales se detallan en la Tabla N° VII.1, que necesitan gran atención debido a que cualquiera de estas puede influenciar en la eficiencia del proceso.

Tabla N° VII.1 Condiciones Típicas de Operación para Desulfurización y

Hydrocracking

	Desulfurization		Hydrocracking	
	Middle distillate	Vacuum gas oil	MPHC	High pressure
Pressure, psi	400-800	500-1000	<1500	1500+
Space Velocity, vol/hr/vol	2-4	1-2	0.4-1.0	0.4-1.0
Avg. Reactor Temp., °C	315-370	360-415	385-425	315-400
°F	600-700	675-775	725-800	600-750
Hydrogen Rate, scf/bbl	100-300	300-500	400-1000	1500-3500
Conversion, % to naphtha	1	1	5-15	100
% to distillate	_	10-20	20-50	-

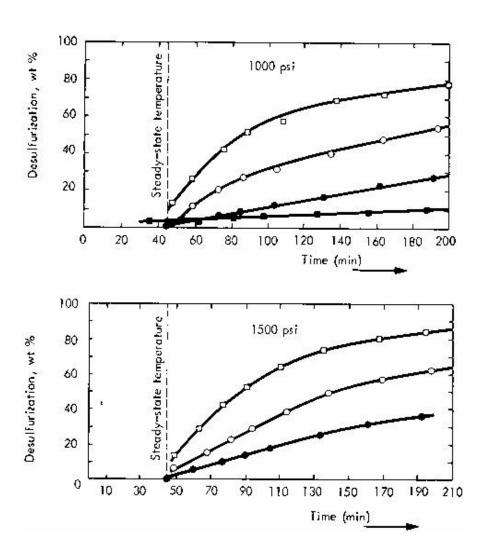
Fuente: Marcel Dekker

Las principales variables de operación son las siguientes:

•Temperatura del reactor

Es considerado a ser la principal variable por el cual el proceso es controlado. En condiciones de un reactor estabilizado, un aumento de 10 °C (18 °F) en la temperatura de reacción aumentará significativamente, muchas veces duplicara el flujo de reacción. El efecto de la variación de temperatura del reactor en el proceso se puede observar en la Figura VII-3.

Figura VII-3. Efecto de la temperatura en el proceso de Desulfurización



Fuente: Marcel Dekker

Una forma muy importante de controlar la temperatura es la adición de hidrógeno en puntos intermedios del reactor. Pero, para tener un proceso exitoso es importante también tener en cuenta los dispositivos mecánicos en el reactor, llamado internos del reactor. Es por eso que si no hay una eficiente redistribución, algunas áreas del lecho del catalizador tendrán mayor contacto con la carga, lo que generará tres problemas:

- 1. Pobre Selectividad, la relación hidrógeno, hidrocarburo, y catalizador no será la óptima para el proceso lo que originara que algunas partes del lecho estén más calientes que otras y que algunas fracciones de la carga se craqueen.
- 2. Envejecimiento del catalizador, al tener una alta hidrogenación puede aumentar la temperatura en ciertas partes del reactor, y el catalizador puede quemarse por lo que pierde área superficial y actividad por lo que acorta su tiempo de vida.
- 3. Puntos calientes, cuando la temperatura del reactor esta sobre 400°C (750°F), el craqueo térmico se vuelve importante, ya que esto produce olefinas, a los cuales si se les agrega hidrógeno liberan calor. Estos puntos calientes fácilmente pueden alcanzar temperaturas superiores a los limites de seguridad de las paredes del reactor y provocar un accidente lamentable.

Presión parcial del Hidrógeno

El objetivo de aumentar la presión parcial del hidrógeno es incrementar la conversión, a través del aumento de la actividad del catalizador, pues se promueve la interacción entre los constituyentes de la carga y el hidrógeno. Pero, el uso de presiones parciales excesivamente altas podría saturar el catalizador y el incremento en la presión parcial del hidrógeno afectaría ligeramente la conversión. Sin embargo, la conversión de la carga disminuye con el incremento de la presión parcial del amoniaco, el cual proviene de la reacción entre el hidrógeno y el nitrógeno que También, constituye la carga. es necesario controlar las altas concentraciones de sulfuro de hidrógeno que se pueda formar en el reactor, pues al inicio puede ser usado en beneficio para sulfurizar el catalizador, pero en altas concentraciones de este gas puede causar corrosión del equipo o afectar adversariamente la actividad del catalizador.

Figura VII-4. Efecto de la presión en el proceso de la Desulfurización

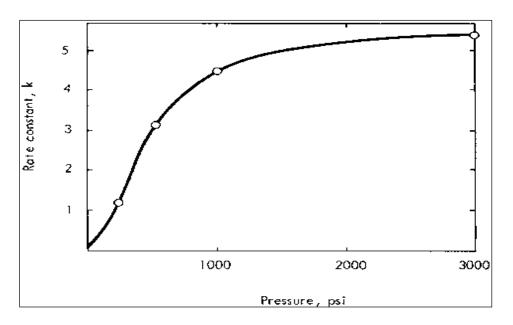
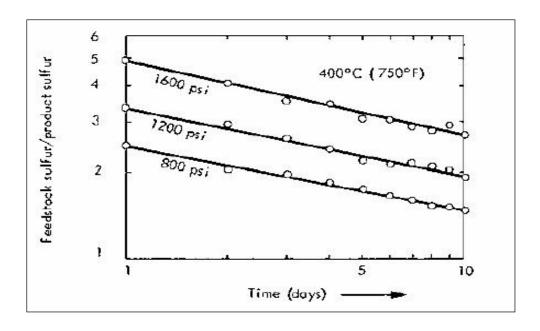


Figura VII-5. Efecto de la presión en el desarrollo del proceso y la vida del catalizador



Fuente: Marcel Dekker

Velocidad Espacial horaria del liquido - LHSV (Liquid Hourly Space Velocity)

Es la relación entre el volumen de flujo por hora de la carga (barriles) en un volumen de catalizador (barriles). El reciproco de LHSV da el tiempo de contacto. Como el volumen de catalizador será constante, la velocidad espacial variara directamente con el flujo de carga. Usualmente cuando hay una disminución de LHSV traerá un aumento en la eficiencia proceso de la hidrodesulfurización. En caso que se requiera mantener un flujo fijo de hidrodesulfurización cuando el flujo de carga está aumentando, se podría aumentar la temperatura. El LHSV es importante porque envuelve el volumen de catalizador a utilizar, es decir que en caso de adicionar el volumen de catalizador para aumentar la eficiencia del proceso se debe usar la data del LHSV. Esto es relevante cuando se desea comparar la actividad de diferentes catalizadores, con respecto al volumen necesario de catalizador para obtener una determinada eficiencia del proceso. Pero sólo se determinará con precisión a través de estimaciones de la velocidad espacial horaria líquido y cómo este parámetro varía con el grado de hidrodesulfurización

.

Flujo del reciclo de hidrógeno

Para un óptimo uso del catalizador en la hidrodesulfurización se requiere una alta presión parcial del hidrógeno, por lo que en el proceso debe haber alto volumen de hidrógeno más aún que el requerido en el consumo de la ecuación química estequiométrica. Por lo que generalmente todo el hidrógeno no usado en el proceso debería ser reciclado después de haber sido parcialmente separado del sulfuro de hidrógeno que se pudo haber formado. Para determinar el consumo de hidrógeno se debe tener en cuenta lo siguiente:

1. Remoción del sulfuro de hidrógeno, nitrógeno, y oxígeno en la carga como la de sus análogos hidrogenados.

- 2. Adición de hidrógeno a funciones insaturados (olefínicos) de los productos que se producirán en las condiciones existentes del proceso de hidrodesulfurización.
- 3. Destrucción, por saturación de ciertos compuestos aromáticos.
- 4. Estabilización de intermedios orgánicos insaturados de corta vida que existen en el hidrocraqueo.

Es por eso que si el hidrógeno no es reciclado, el proceso desde el punto de vista económico no sería favorable, además que la eficiencia de la reacción de hidrodesulfurización podría ser afectada adversamente porque se podría forma las reacciones en competencia ya mencionadas.

VII.3 PROPUESTAS Y SELECCIÓN DE TECNOLOGÍA

Entre la variedad de procesos que se usa para la Desulfurización (Anexo 2) hay dos en particular, el primero es el de Hidrotratamiento el cual se ha usado en la gran mayoría de refinerías en el mundo aparte que es el proceso más conocido. Pero el segundo, es el de la tecnología Conoco Phillips S Zorb SRT es un proceso innovador que tiene mayores ventajas que el Hidrotratamiento.

VII.3.1 PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO (HDS)

Remueve principalmente impurezas como azufre y nitrógeno de los destilados medios, en este caso el Diesel. Para el tratamiento la carga junto con el hidrógeno deben estar a elevada temperatura y presión en la presencia de un catalizador. Pero en general las condiciones de operación van a depender del tipo de carga y las características finales que se desea obtener en el producto. En este proceso las principales impurezas a ser removidas son: azufre, nitrógeno, oxígeno, olefinas y metales. Pero los compuestos de Azufre son los principales que se consideran en este proyecto, como los tiofenos los cuales son los más difíciles a eliminar que

los otros compuestos. Estas son las principales reacciones:

Figura VII-6. Reacciones principales con el azufre en la Hidrogenación

Figura VII-7.Otras reacciones en la Hidrogenación

Es por eso que el proceso de Hidrodesulfurización es muy efectivo para remover tioles y sulfuros, pero es poco efectivo para remover los compuestos de tiofenos como 4-metil-dibenzotiofenos (4-MDBT) y 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT), los cuales son comunes en el Diesel.

Variables de operación

Las principales variables de operación para la Hidrodesulfurización (HDS) son la temperatura, la presión total del reactor y la presión parcial de hidrógeno (PPH2), el flujo del reciclo de hidrógeno, y la velocidad espacial (LHSV). Las reacciones de HDS son favorecidas por un aumento en temperatura, pero al mismo tiempo esto puede causar reacciones que formen coque, disminuyendo así la actividad del catalizador. Las reacciones de Desulfurización son exotérmicas y el calor de reacción es aproximadamente 22-30 BTU / mol Hidrógeno. Esto es necesario para encontrar una relación entre la velocidad de reacción y el tiempo de vida del catalizador. El intervalo de la temperatura desde el inicio hasta el final del proceso está entre 330 – 370 °C (625 - 698 °F) va depender de las características de la carga.

VII.3.2 PROCESO DE LA TECNOLOGIA S ZORB DESARROLLADO POR LA CONOCO PHILLIPS

Esta tecnología para remover el azufre en el Diesel tiene dos conceptos el de ultra bajo azufre y el de "cero" azufre en el Diesel que están siendo usados en las refinerías, para el cumplimiento de las normas. La Compañía Conoco Phillips ha desarrollado una única y selectiva tecnología para remover el azufre para ciertas corrientes de Diesel y para determinadas corrientes de destilados. Las ventajas de esta tecnología ofrecidas por el Proceso S Zorb SRT del Diesel son de bajo consumo de hidrógeno, los rendimientos del producto altos (>99.5 %), y la preservación de las propiedades del combustible como la lubricidad.

VII.3.2.1 DESCRIPCIÓN DEL ADSORBENTE

El adsorbente S Zorb está compuesto en base de Zinc y otros metales usados comúnmente en las refinerías (menos metales nobles). El oxido de Zinc es el compuesto principal de este adsorbente, también contiene alúmina, sílice y oxido de níquel. Este adsorbente tiene una mayor densidad en el sitio activo que los catalizadores HDS, por lo cual tiene una mayor tasa de remoción del azufre y menos sensibilidad al envenenamiento de la sílice y cloruros. Los estudios de este adsorbente indican poca o no perdida de su actividad después de varios cientos ciclos de regeneración. El adsorbente mide en promedio 50 a 60 µm y es producido por un proceso de secado por aspersión. Esta pequeña y fluidizable partícula tiene una mayor área de superficie que los convencionales 1/16 pulgadas extruidos y además no presentan limitaciones intra-partículas de transporte. Por lo cual el enfoque de este adsorbente es en la producción de un material resistente al desgaste, la fabricación comercial y la optimización de la composición.

El mecanismo de adsorción en este proceso se muestra en la Figura VII-8.

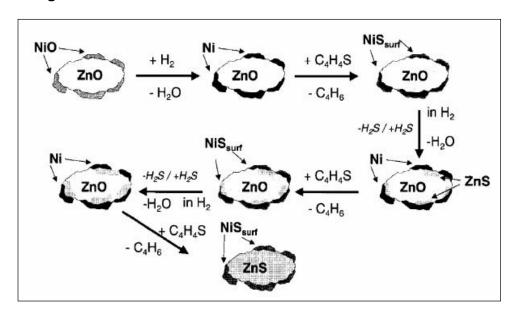
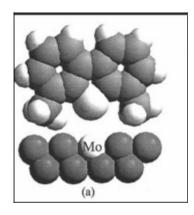


Figura VII-8. Mecanismo de Reacción de Desulfurización

Debido a la necesidad que se tiene de eliminar el azufre de los anillos aromáticos, se asume que la Desulfurización se da por el efecto

estérico del adsorbente con los compuestos tiofénicos.

Figura VII-9. Fenómeno del Efecto estérico en la Desulfurización



Fuente: Dpto. de Ingeniería Química, Universidad de Michigan

VII.3.2.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

En esta tecnología, la remoción del azufre ocurre cuando la molécula orgánica de azufre es completamente adsorbida en la superficie de la partícula S Zorb, en un mecanismo similar al de la hidrodesulfurización. El átomo de azufre es luego separado de la molécula orgánica, la cual es liberada en un líquido. En hidrodesulfurización estándar, el azufre absorbido es reducido a forma de H₂S gas. También hay un significante hidrogenación de anillos aromáticos. En S Zorb, el átomo de azufre permanece vinculado al adsorbente como un metal sulfuro. No hay H₂S en el producto, y la hidrogenación de anillos aromáticos no es significante.

Figura VII-10. Comparación en Reacción entre el Hidrotratamiento y el S Zorb

Hydrotreating

$$+3H_2 \xrightarrow{\text{Catalyst}} H_2S +$$

S Zorb Treatment

 $+2H_2 + \text{Sorbent} \longrightarrow \text{Sorbent-S} +$

La descripción de este proceso se divide principalmente en tres etapas, del Reactor, el Regenerador y el Reductor, los cuales se da a continuación:

A. ETAPA DEL REACTOR

El esquema para el proceso del Diesel S Zorb SRT que se muestra en la Figura VII-11, se tiene un reactor de lecho fluidizado con una continua regeneración.

La carga (Diesel con alto azufre) es mezclada con la corriente de reciclo de hidrógeno y con una pequeña cantidad de hidrógeno make - up. Después esta corriente combinada es pasada a través de una alimentación efluente de un intercambiador de calor para vaporización y luego a un horno para lograr la temperatura deseada antes de que ingrese al reactor. Esta corriente vaporizada es enviada al fondo del reactor donde está el lecho fluidizado el cual está formado por el adsorbente S Zorb. La corriente del hidrocarburo sale por el tope del reactor a través de finos filtros que remueven cualquier residuo de adsorbente arrastrado.

Los hidrocarburos Desulfurizados salen y pasan a través de una serie de intercambiadores de calor para enfriar el producto antes que pasen al separador de vapor/liquido. El vapor recuperado del separador en enviado para el reciclaje del compresor. El producto líquido separado es pasado a través de un recuperador del calor y luego alimenta al estabilizador donde los compuestos ligeros, principalmente hidrógeno, son agotados fuera del

producto líquido. El producto de fondo del estabilizador es enfriado y enviado a la mezcla de productos.

Reacciones en el Reactor, ocurren tres reacciones principalmente:

$$\begin{split} &C_nH_{2n}+H_2+Sorbent \ \to C_nH_{2n+2}+Sorbent \\ &C_nH_{2n+2}S+Sorbent \ \to C_nH_{2n+2}+Sulfur+Sorbent \\ &Sorbent \ +Sulfur \to Sulfur-containing sorbent \end{split}$$

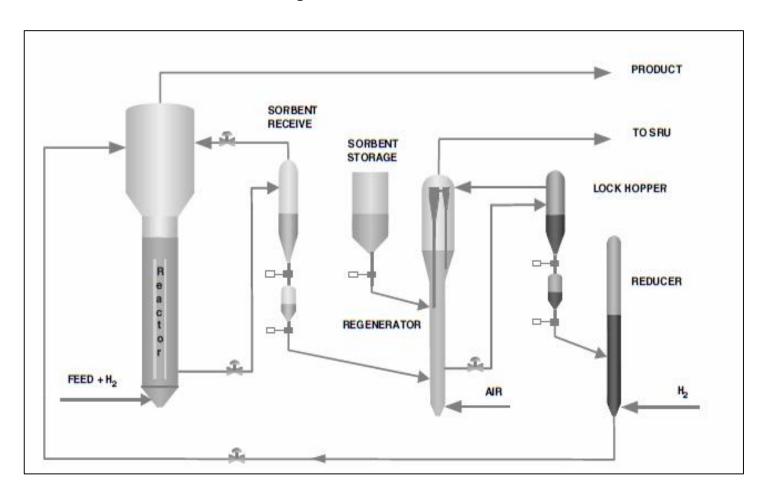


Figura VII-11. Proceso S Zorb

B. ETAPA DEL REGENERADOR

El sistema de regeneración comienza con el adsorbente de la sección de drenaje del reactor a través de su receptor y el sistema de Lock Hopper. Del receptor es transferido neumáticamente al regenerador, donde la temperatura esta cerca a los 538 °C (1000 °F), ahí el adsorbente es regenerado en una atmósfera oxidante, por lo que los metales sulfuros son convertidos a oxido de metal, y el SO2 es liberado. El adsorbente del reactor usualmente contiene una pequeña cantidad de carbón el cual produce CO2.

Se debe tener en cuenta que la sección de regeneración es diseñada para mantener la integridad del adsorbente, operar con seguridad y eficientemente en todas las situaciones. El contenido de oxígeno de los gases para la regeneración es limitado para el control del aumento de la temperatura en el regenerador. En la mayoría de configuraciones de las unidades, estos son limpiados de SO₂ y devueltos al regenerador como diluente.

Después de la regeneración el adsorbente drena hacia un receptor del regenerador y al sistema Lock Hopper.

Reacciones en el Regenerador, se dan principalmente dos reacciones:

Sulfur – containing sorbent +
$$O_2$$
 \rightarrow Sulfur – free sorbent + SO_2
$$C_xH_v + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + CO$$

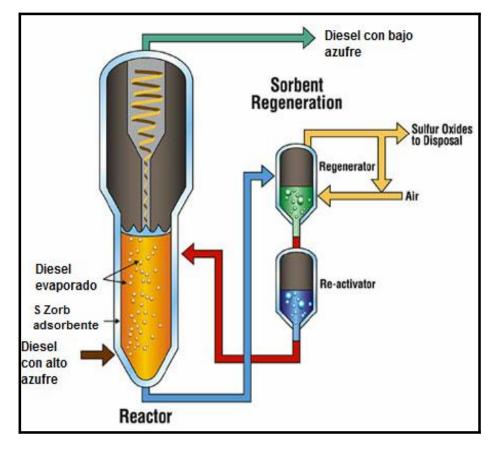


Figura VII-12. Proceso de Regeneración

C. ETAPA DEL REDUCTOR

El adsorbente pasa del Lock Hopper al Reductor para ser regenerado sin una perdida significante en la actividad o selectividad del mismo. Aquí el adsorbente reacciona con el H₂, además que se le hace pasar por una atmosfera de reducción a 371 °C (700 °F) para reactivar los metales promotores, y así devolver los adsorbentes al reactor y cumplir el ciclo del proceso.

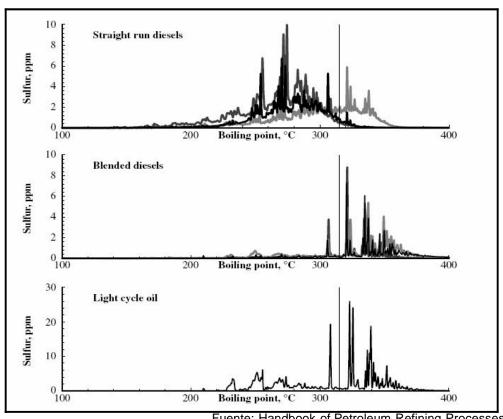
Durante todo el proceso es común encontrar adsorbentes finos los cuales han sido generados por un desgaste natural, generalmente son capturados por los filtros en la corriente de gas de salida del regenerador y retirados del proceso. También, una pequeña cantidad de agua es

producida durante esta etapa. Esto, acompañado con cualquier corriente de agua de la carga, sale del proceso mediante el separador o del overhead del estabilizador. Además, se debe saber que esta corriente de agua no contiene H₂S pero contiene algo de amoniaco y pequeñas cantidades de hidrocarburos disueltas.

VII.3.2.3 QUÍMICA DEL PROCESO

La remoción del azufre depende principalmente por el número de propiedades de la materia prima, como el rango del punto de ebullición, contenido de hidrógeno y lo más importante el contenido de azufre. Teniendo en cuenta que el contenido de azufre varia significantemente en todos los diferentes tipos de Diesel. En la Figura VII-13 se puede apreciar la variación del contenido de azufre versus el punto de ebullición para el Diesel y la mezcla de diferentes fuentes.

Figura VII-13 Cromatogramas del azufre de rangos de destilados de hidrocarburos



Fuente: Handbook of Petroleum Refining Processes

La línea vertical en las graficas es en 315 °C (599 °F). Debajo de esta temperatura, las moléculas de azufre son principalmente Benzotiofenos, Dibenzotiofenos, y Metildibenzotiofenos los cuales tienen altas tasas de extracción generalmente. Encima de los 315 °C (599 °F) los picos son los altos puntos de ebullición de Dimetildibenzotiofenos los cuales son los más difíciles para remover de los compuestos de azufre. Del primer grafico de la Figura VII-13 para el Diesel se puede ver que tiene una similar distribución de altas concentraciones de azufre de compuestos con bajo punto de ebullición de compuestos de azufre. Mientras el tercer gráfico hay una cantidad baja de azufre, después de pasar por un hidro-proceso, pero considerable de alto punto de ebullición de compuestos de azufre, estos serán más difícil de desulfurizar por lo cual se necesitaran

condiciones más severas. Este es el comportamiento similar al de aceite cíclico ligero (LCO).

VII.3.2.4 VARIABLES DE OPERACIÓN

Debido a que este proceso posee una continúa regeneración y un diferente mecanismo de regeneración, se puede operar en altas temperaturas y más moderadas presiones que los convencionales procesos de Hidrodesulfurización del Diesel. Este proceso S Zorb permite que los destilados sean operados en una o cercana condición de equilibrio de hidrogenación, la cual requiere un consumo mínimo o casi cero de hidrógeno químico.

Las operaciones típicas son:

Presión	350-500 lb/pulg2	
Temperatura	371 - 427 °C (700 - 800°F)	
WHSV	1-6 por hora	

En el reactor de lecho fluidizado se opera a condiciones constantes y no es necesario aumentar la temperatura para compensar la pérdida de actividad del catalizador, generalmente se mantiene entre 371 – 427 °C (700 - 800 °F). Combinando las altas temperaturas, pequeñas partículas de adsorbente y su alta densidad en el sitio activo, hacen que los flujos de remoción del azufre sean mayores que en el proceso convencional de Hidrodesulfurización; y claro trabajara también a presiones moderadas incluso menores de 500 lb/pulg² para así producir productos con bajo azufre.

El adsorbente S Zorb está diseñado para minimizar la actividad de hidrogenación, pero las altas temperaturas y bajas presiones también ayuda a limitar la hidrogenación de moléculas aromáticas. La Figura VII-14 muestra el consumo de hidrógeno químico para un Diesel que contiene 500 ppm de azufre.

50 20 Hydrogen Consumption Hydrogen consumption, SCFB 0 15 -50 10 Product Sulfur -100 -150675 700 725 750 775 800 825 Temperature, °F

Figura VII-14. Consumo de Hidrógeno y Productos de azufre vs

Temperatura del reactor

Fuente: Handbook of Petroleum Refining Processes

Se observa que el consumo de hidrógeno químico disminuye con el aumento de la temperatura mientras el nivel de azufre esta bajo de 10 ppm, incluso se puede decir que en todo este rango el consumo de hidrógeno químico es negativo, ya que el hidrógeno está siendo producido. Durante el transcurso del proceso en el reactor, el adsorbente tiene una acumulación de azufre, su actividad para remover el azufre disminuye por lo cual pasará a la etapa de regeneración y restaurara su actividad.

VII.3.2.5 BALANCES DE CARGA Y PRODUCTOS DEL PROCESO

Como se muestra en la Tabla N° VII.2, incluso en productos de bajos niveles de azufre, no hay cambios significantes en la gravedad específica, en la curva de destilación, número de cetano, índice de cetano, color ASTM, punto nube y de congelamiento. Tampoco hay una variación en su lubricidad, a diferencia de los tradicionales productos Diesel

hidrodesulfurizados.

Tabla N° VII.2. Propiedades de carga y producto de Proceso S Zorb

Propiedades	Carga	Producto
Azufre wt ppm	523	6
gravedad API	33.20	33.22
Hidrogeno, wt %	12.72	12.72
Número de Cetano	43.5	43.5
Indice de Cetano	44.4	44.4
Destilación D86		
IPE	385°F	380°F
10	440°F	438°F
50	513°F	513°F
90	604°F	603°F
color ASTM	0.5	0.5
Punto nube	-10.6°F	-10.6°F
Punto de		1
congelamiento	-13.5°F	-13.5°F
Lubricidad		
SLBOCLE	3700	3600
HFRR	385	315

Fuente: Handbook of Petroleum Refining Processes

Para el caso de la Refinería La Pampilla dependerá de la carga que utilice en la temporada de producción de Diesel, y sí existe la posibilidad de la disminución de la severidad de las corrientes upstream de las unidades del proceso de Desulfurización para ahorrar utilities y aumentar la capacidad del proceso y obtener una buena optimización.

En caso de considerar diferentes tipos de Diesel e incluyendo a la corriente de aceite cíclico ligero, se presenta en Tabla N° VII.3 donde se obtendrían productos con las características deseadas.

Tabla N° VII.3. Propiedades de Carga y Producto de Diesel y Aceite Cíclico Ligero

	Diesel A	Diesel B	Light cycle oil
Feed properties	27.00(E/W)	250,860-0	santaure:
Sulfur, ppmw	523	460	2,400
Nitrogen, ppmw	124	67	755
API gravity	33.20°	36.05°	20.38°
Hydrogen, wt %	12.72	13.13	10.47
ASTM color	0.5	0.5	1.5
Cetane index	44.4	46.4	29.7
Product properties			
Sulfur, ppmw	6	<1	10
Nitrogen, ppmw	80	30	445
Basic nitrogen, ppmw	NA	NA	NA
API gravity	33.22°	36.23°	21.99°
Hydrogen, wt %	12.72	13.11	10.74
ASTM color	0.5	0.5	1.5
Cetane index	44.4	46.6	31.3
Utilities and economics			
Unit capacity, b/d		36,000	
Chemical hydrogen		7374 N. B.	
consumption, cu ft/bbl	-5	-15	186
Capital cost, ISBL	\$1,	000 - 1,200/ьы	
Operating cost	\$5-10 million less than a hydrotreater.		

Fuente: Oil and gas Journal, Capítulo 78137

En la Tabla N° VII.3 también se presenta datos económicos como el ISBL y el costo de operación, estos datos se detallarán en el Capítulo VIII de Evaluación Económica.

CAPITULO VIII: EVALUACION ECONOMICA

Después de realizar el estudio técnico y la elección de la Tecnología S Zorb SRT, la evaluación económica será en base a este proceso.

VIII.1 INTRODUCCIÓN

En la Tabla N° VIII.1 se presenta un estimado del capital y los costos de operación necesarios para el proceso de Desulfurización S Zorb. Los utilities y la unidad de costo están en función del total de azufre en la alimentación y los tipos de compuestos de azufre.

TABLA N° VIII.1. REQUERIMIENTO PARA EL PROCESO S ZORB

	Cas	Ca
Flujo de carga BPD	20,0	40,
Carga cont. azufre, wt	2,60	500
Producto cont. azufre, wt	6.00	6.0
Electricidad, kWh	2,51	3,6
Vapor	-	-
Nitrógeno, MM SCFD	807	332
Agua de enfriamiento,	1,83	1,8
Gas Combustible, MM	46.5	109
Hidrógeno Total, MM	1.24	1.4
Adsorbente adicional,	9,97	19,
Equipo instalado, MM \$	20.8	30.

Fuente: Handbook of Petroleum Refining Processes

Para el caso A es un Diesel con alto contenido de azufre mientras el caso B contiene muy bajo azufre. Los costos de capital se estiman en 1000 a 1200 dólares por barril de capacidad de la planta (\$35 a \$42 millones de dólares para una planta de 35,000 barriles por día), con gastos de operación de 37.8 ¢ a 50.4¢ por barril. (Fuente: Greenwood et al, 2002)

VIII.2 EVALUACIÓN ECONÓMICA DEL ESQUEMA PROPUESTO VIII.2.1 CÁLCULO DEL MONTO DE INVERSIÓN-INSIDE BATTERY LIMITS (ISBL)

Para realizar este cálculo tomaremos como referencia la información brindada por el licenciante de la Conoco Phillips publicado en el libro "Handbook of Petroleum Refining Processes" de Robert A. Meyers.

Los datos del proceso fueron:

Capacidad de Producción, CA= 20 MBPD Costo de Inversión al 2002, IA=22 MMUS\$

Para la planta de Desulfurización en nuestro país al año 2011:

Capacidad de Producción, CA= 40 MBPD Costo de Inversión al 2011, IA= X MMUS\$

Por tanto, empleando como factor de escalamiento F de valor 0.7:

$$I_B = I_A \left(\frac{C_B}{C_A}\right)^F \frac{Index_B}{Index_A}$$

Los valores para, IndexA e IndexB, corresponden a los índices de costo de planta en Ingeniería Química CEPCI (Chemical Engineering Plant Cost Index); los cuales se indican en la Tabla N° VIII.2, pero como se tiene valores hasta el 2009, para el 2011 realizamos una proyección.

Index B = Indice al 2011 = 579.7

Index A = Indice al 2002 = 395.6

Para la planta de Desulfurización del Diesel con una capacidad de 40 MBPD es una inversión ISBL de 52.4 MMUS\$.

Tabla N° VIII.2 Índice de Costos de Planta

INDICE DE COSTOS		
AÑO	CE	
1980	261.2	
1981	297.0	
1982	314.0	
1983	316.9	
1984	322.7	
1985	325.3	
1986	318.4	
1987	323.8	
1988	342.5	
1989	355.4	
1990	357.6	
1991	361.3	
1992	358.2	
1993	359.2	
1994	368.1	
1995	381.1	
1996	381.7	
1997	386.5	
1998	389.5	
1999	390.6	
2000	394.1	
2001	394.3	
2002	395.6	
2003	401.7	
2004	444.2	
2005	468.2	
2006	499.6	
2007	525.4	
2008	575.4	
2009	527.9	
2010	565.0	
2011	579.7	
Fuer	nte: Chemical	

Fuente: Chemical Engineering (CE) Plant Cost Index

VIII.3BASES PARA LA EVALUACIÓN ECONÓMICA DEL PROCESO

Luego de calcular un estimado del ISBL, el cual es de 52.4 MMUS\$ podemos establecer las bases para un cálculo detallado de la inversión del proceso de Desulfurización en el Perú.

Tabla N° VIII.3 Inversión Fija MMUS\$

N 1	RUBROS PRINCIPALES		Inversión
		Porcentaje	MMUS\$
1	Materiales y Equipo- FOB	44 49	16.30
2	Labor de Montaje (% de 1)	42.5%	6.93
3	Terreno y gastos de construcción (% de 1)	23.0%	3.75
4	Diseño de Ingeniería (% de 1)	12.0%	1.96
5	Supervisión (% de 1)	14.5%	2.36
6	Utilidad del contratista (% de 1)	10.0%	1.63
7	Productos químicos y catalizadores (% de 1)	13.5%	2.20
8	Licencias (% de 1)	10.5%	1.71
9	SUBTOTAL		36.83

N 2	RUBROS ADICIONALES		
		Porcentaje	MMUS\$
10	Repuestos (% de 1)	8%	1.30
11	Inspección (% de 9)	1%	0.37
12	Cambios de orden (% de 9)	10%	3.68
13	Fletes, embalajes y seguros (% de 1)	12%	1.96
14	SUBTOTAL		7.31

N 3	IMPUESTOS		
		Porcentaje	MMUS\$
15	Aranceles	15%	3.26
16	Impuesto a la renta	30%	1.78
17	Impuesto a la licencia (% de 8)	10%	0.17
18	Impuesto general a las ventas (% de 1,3,7,10,12,13 y 15)	18%	5.84
19	SUBTOTAL		11.06

N 4		Porcentaje	MMUS\$
20	Contingencias (% del Subtotal 9,15 y 19)	15%	8.28

INVERSIÓN ISBL	MMUS\$
Con impuestos	63.48
Sin Impuestos	52.37

INVERSIÓN OSBL (35% de Inversión ISBL)	MMUS\$
Con impuestos	22.22
Sin Impuestos	18.33

OSBL: Outside Battery Limits

INVERSIÓN TOTAL FIJA (Inversión ISBL + Inversión OSBL)	MMUS\$
Con impuestos	85.70
Sin Impuestos	70.70

Tabla N° VIII.4. Capacidad de Inversión

CAPACIDAD (MBLS/A)	14350
INVERSIÓN FIJA (MMUS\$)	
ISBL	63.48
OSBL	22.22
TOTAL	85.70

VIII.3.1 PRINCIPALES ASUNCIONES

Generalmente con una producción diaria de 40 MBPD en un año se puede obtener una producción anual de 14350 MBLS, pero considerando las intervenciones por mantenimiento general de los equipo se considera solo el 75% de la producción anual como efectiva.

Los productos principales del proceso serán el Diesel con niveles de azufre menores a 50ppm y el azufre obtenido como producto SO₂, para lo que se asume que si la carga de Diesel tiene una concentración de Diesel de 2500 ppm la cantidad de SO₂ como producción anual será de 4,277,287 Kilogramos.

Tabla N° VIII.5. Ingreso de Carga y Producción Total en el Proceso

Carga	MBLS/A		
Diesel y destilados medios	14350		
Diesel y destilados medios (f=0.75)	10763		
Productos	MBLS/A		
Diesel Bajo S	14350		
Diesel Bajo S (f=0.75)	10763		
	KG/A		
SO ₂ (Considerando una concentración de 2500 ppm)	5,703,049		
SO ₂ (Considerando una concentración de 2500 ppm) (f=0.75)	4,277,287		

Tabla N° VIII.6. Ingresos por Ventas de los Productos de la Planta

Producto	unidad	Producción (unidad/año)	Precio Unitario (US\$/unidad)	Total MMUS\$/año
Diesel Bajo S	BLS	14350000	96.6	1386.21
SO ₂	TM	5703	24	0.14
TOTAL			V	1386.35

Tabla Nº VIII.7. Egresos por costo de operación y materia prima

	Costo US\$/BL
Gastos de operación*	0.504
Materia Prima (Blending Diesel)	90
	BLS/ año
Capacidad de proceso	14350000
	Total MMUS\$/ año
TOTAL	1298.7324

*Se ha considera un costo referencia de 0.504 US\$/ por barril. (Fuente: Greenwood et al, 2002)

Tabla Nº VIII.8. Cálculo del FNF anual

	MMUS\$
Inversión Total	85.70
Ingresos	1386.35
Egresos	1298.73
Depreciación (10% de Inversión)	8.57
Utilidad sin impuesto	87.62
Impuesto a la renta (35%)	30.67
Utilidad Neta	56.95
FNF	65.52

Tabla Nº VIII.9. Calculo de VAN y TIR para el proceso Z SORB

Año	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022
FWC	-2	-1	0	1	2	3	3	4	5	6	7
FNF	-85.7	0	0	65.52	65.52	65.52	65.52	65.52	65.52	65.52	65.52
FNF (12%)	-85.7	0	0	57.66	50.74	44.65	39.29	34.58	30.43	26.78	23.56
FNF ACT ACUM	-85.7	-85.7	-85.7	-28.04	22.70	67.35	108.64	141.22	171.64	198.42	221.98

Tasa	12%
VAN (MMUS\$)	118.21
TIR	20%

De la Tabla N° VIII.9 se ha considerado 7 años para la evaluación económica del VAN y TIR, los cuales nos dan positivo por lo que el proyecto es rentable y conveniente para aplicar en el país. Además se debe considerar que esta inversión además es necesaria para cumplir con la legislación peruana actual referente a la calidad del Diesel.

CAPITULO IX: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

IX.1 CONCLUSIONES

- La aplicación del proceso de Desulfurización del combustible Diesel S Zorb reducirá significativamente la Contaminación Ambiental que se origina por la combustión de este combustible, con el fin de poder dar cumplimiento a las especificaciones descritas en el Estándar Nacional de Calidad de Aire.
- •El combustible diesel representa el 45 % de ventas de combustibles a nivel nacional, por lo que es un combustible de alta demanda actualmente. Esto representa un promedio de 90 MBPD, entonces las refinerías en conjunto deben producir este volumen de diesel de concentraciones de azufre menores de 50 ppm.
- La materia prima a usar en el proceso de Desulfurización será un Blending Diesel, formado por Gasóleo Ligero de Vacío (LVGO), Nafta, Aceite Cíclico Ligero (LCO) y Gasóleo Ligero de Visbraking (VBGO) o cualquier otro subproducto que permita cumplir con las especificaciones de la Norma Técnica Peruana.
- •El diesel, en su composición tiene principalmente Dimetilibenzotiofeno (DMDBT), Metildibenzotiofeno (MDBT), Dibenzotiofeno (DBT) y Benzotiofeno (BT), los cuales son difíciles de remover por el proceso de hidrogenación debido al efecto estérico como consecuencia de los grupos funcionales de estas moléculas, por lo que no es suficiente un proceso normal de Desulfurización.
- •Debido a la complejidad del proceso de Desulfurización y a la comparación realizada, según el Anexo 2 se ha demostrado que es necesario realizar el tratamiento del Diesel por la Tecnología S Zorb SRT. Además se obtiene los siguientes beneficios:
 - El proceso S Zorb SRT, no libera el sulfuro de hidrógeno de la corriente de diesel sólo evita que reaccione con olefinas para

- no aumentar el contenido de los mercaptanos.
- En el proceso de Desulfurización S Zorb SRT requiere bajo consumo de hidrógeno y bajo requerimiento de un hidrógeno de alta pureza.
- El diesel desulfurizado con la tecnología S Zorb SRT, no tiene cambios significativos en la gravedad específica, curva de destilación, número e índice de cetano, color ASTM, puntos de nube y de congelamiento. Tampoco hay una variación en su lubricidad, a diferencia de los tradicionales productos Diesel hidrodesulfurizados.
- Debido a su bajo consumo de hidrógeno, el proceso produce potencialmente bajas concentraciones de CO₂ y emisiones de NO_X en la refinería.
- Como subproducto del proceso S Zorb SRT se obtiene el SO2, el cual es un producto intermedio para la producción de Ácido Sulfúrico para, de esta manera, incrementar las exportaciones de este producto químico, pues actualmente tenemos un gran mercado según, el Anexo 4.
- Como resultado de la evaluación económica se ha obtenido un VAN de 118 MMUS\$ y un TIR de 20%, el cual esta aplicado a un periodo del 2012-2022. Por lo que el proyecto propuesto es rentable y factible para ser aplicado en el país.

IX.2 RECOMENDACIONES

- Instalar el proceso de Desulfurización S Zorb SRT en las refinerías en el mediano plazo para disminuir la concentración de azufre en el diesel y cumplir con las especificaciones de la norma técnica peruana para reducir la contaminación ambiental significativamente.
- Debido a que se requiere una producción de 90 MBPD de combustible diesel con concentración de azufre menor a 50 ppm para abastecer al

- mercado nacional, se recomienda instalar el proceso de Desulfurización de Tecnología S Zorb SRT en las refinerías La Pampilla y Talara para alcanzar el volumen requerido actualmente.
- Se recomienda que la carga al proceso S Zorb SRT sea principalmente diesel y aceite cíclico ligero, en caso de incluir un sub producto adicional del proceso general de refinación se deberá realizar las caracterizaciones del caso para no afectar el producto de diesel con bajo azufre después de la Desulfurización S Zorb SRT y cumplir con las especificaciones de calidad de la norma técnica peruana.
- La composición del adsorbente del Proceso S Zorb SRT, depende básicamente de las características que tiene el Diesel a tratar, por lo que se recomienda en caso de aplicarse este proceso en el país, realizar diferentes caracterizaciones del Diesel, aceite cíclico ligero (LCO), Gasóleo Ligero de Vacío (LVGO), Nafta y Gasóleo Ligero de Visbraking (VBGO) para determinar el adsorbente óptimo con los que se obtendrían mejores resultados.
- Se recomienda presentar los datos de evaluación económica a las refinerías de Talara y La Pampilla para que sea considerado como una alternativa viable y satisfactoria de inversión para el tratamiento del Diesel.

CAPITULO X: ANEXOS

ANEXO 1. ACRÓNIMOS Y DEFINICIONES

- BD: Barriles Diarios
- · CE: Chemical Engineering
- CO: Monóxido de Carbono
- CONAM: Consejo Nacional del Ambiente
- COS: Sulfuro de carbonilo
- CS2: Bisulfuro de Carbono
- DBT: Dibenzotiofeno
- DGAA: Dirección General de Asuntos Ambientales
- DGH: Dirección General de Hidrocarburos
- DMDBT: Dimetildibenzotiofeno
- GESTA: Grupo de Estudio Técnico Ambiental
- HDS: Hidrodesulfurización
- H2S: Sulfuro de Hidrógeno
- ISBL : Inside Battery Limits
- LCO: Aceite Cíclico Ligero
- LHSV: Liquid Hourly Space Velocity (Velocidad espacial horaria del líquido)
- LVBGO: Gasóleo Ligero de Visbraking
- LVGO: Gasóleo Ligero de Vacío
- MBPD: Miles de Barriles por día
- MDBT: Metildibenzotiofeno
- MEF: Ministerio de Economía y Finanzas
- MEM: Ministerio de Energía y Minas
- NO2: Dióxido de Nitrógeno
- OSBL: Outside Battery Limits
- O3: Ozono
- Pb: Plomo
- PMRT: Proyecto de Modernización de la Refinería Talara

- PM-10: Material Particulado con diámetro menor o igual a 10 micrómetros
- ppm: partes por millón
- RSH: Mercaptanos
- SO2: Dióxido de Azufre
- SRT: Sulfur Removal Technology (Tecnología de remoción de azufre)
- · ULSD: Diesel con ultra bajo de azufre
- WHSV: Weight hourly space velocity
- wppm: partes por millón por peso
- Alcanolamina: Compuesto que tiene un átomo de nitrógeno unido a un alcohol lineal, su aplicación generalmente es como solvente para remover el H₂S y el CO₂ del gas natural.
- Fisiografía: La fisiografía está definida como la descripción de la naturaleza a partir del estudio del relieve y la litosfera, en conjunto con el estudio de la hidrosfera, la atmósfera y la biosfera.
- Hidrogenólisis: La hidrogenólisis es la separación del enlace C-X (X = O, S, N) mediante H₂ para dar dos enlaces C-H y H-X

ANEXO 2. COMPARACIÓN DE PROCESOS

Proceso	Comentarios	Condiciones de Operación	Propiedades del Producto (10ppm)	Costo
Hidrotratamiento previo al cracking	Hidrogeneración de fluidos de abastecimiento a la unidad de cracking (FCC)	A-1	Los productos requieren mayor Desulfurización para alcanzar niveles de bajo azufre. Reduce nitrógeno y metales que interfieren con la unidad de cracking (FCC)	costo capital y altos
Diesel	7/1 8 250	• 010 C 0	49 100 100 100 100 100 100 100 100 100 10	
Hidrotratamiento	Hidrogeneración de destilados medios de la unidad de cracking catalítico (FCC)	Presión: 460-780 psi Temperatura: 570-750°F Alto consumo de hidrógeno Volúmenes de reactor moderados a altos	Incremento del número de cetano de 4 a 7	\$40-80 millones de costo de capital y costos de operación de elevados a moderados.
Adsorción	Uso de adsorbente en reactor de lecho fluidizado. Aplicación de temperaturas y presiones altas. Todavía en fase piloto	Presión: 490 psi Temperatura: 700-790°F No hay consumo de hidrógeno neto. Requerimientos Moderados de Volumen de reactor	Sin cambios en el número de cetano del producto	Costos de capital moderados y costos de operación bajos a moderados
Hydrocraking	Una alternativa de unidad de cracking catalítico, el proceso desdobla fracciones pesadas del crudo y remueve el azufre	Presion: 1300-2600 psi Temperatura: 610-770°F	Eleva el número de cetano	Costos de capital desconocidos y costos de operación elevados
Nuevas Tecnologías	La Biodesulfurización usa enzimas bacterianas para la extracción del azufre. La Oxidación de azufre con un ácido catalizado	fase de prueba en laboratorio o a nivel piloto por lo que las condiciones	Procesos adicionales de refinería serían requeridos en cada tecnología para alcanzar los niveles deseados de azufre.	

ANEXO 3. ESPECIFICACIONES DIESEL N°2

	ESPECIFI	CACIONES	MÉTODOS DE ENSAYO		
CARACTERÍSTICAS	Mínimo	Máximo	ASTM	ISO	UNE EN
VOLATILIDAD					
Destilación, °C (a 760 mmHg)	gs 85		2		
90% recuperado, °C	282	360	D 86	3405	
Punto de Inflamación Pensky Matens, °C	52		D 93	2719	
Densidad a 15 °C, Kg/m3	Rep	ortar	D1298 D 4052	3675	
FLUIDEZ	18		8	3 3	
Viscosidad Cinemática a 40 °C, cSt (A)	1.9	4.1	D 445	3104	
Punto de Escurrimiento, °C (B)	2 0	4	D 97	3016	
COMPOSICIÓN	90 00	X	A	2 -	
Número de Cetano (C)	45		D 613	5165	
Índice de Cetano	40		D 4737 D 976 (**)	4264	
Cenizas, % masa	e 8	0.01	D 482	6245	
Residuo de Carbón Ramsbottom, 10% fondos, % masa (D)		0.35	D 524 D 169	4262 6615	
Arrifor total malks (anni)		50	D 4294 D 5453 D 2622	14596 4260	
Azufre total, mg/Kg (ppm) CORROSIVIDAD	15 3	30	D 2022	4200	
Corrosión a la lamina de Cobre, 3h, 50 °C, N°		3	D 130	2160	
CONTAMINANTES	200 00		1.97.000%		
Agua y Sedimentos, % Vol.	3 3	0.05	D 1796 D 2709	3734	
LUBRICIDAD	(6) (8	3		3 3	\
Lubricidad, diámetro rasgado de uso corregido, HFRR a 60 °C micrón		520	D 6079	12156	
REQUERIMIENTO DE OPERATIV	IDAD				
Punto de Obstrucción del Filtro, Flujo en Frío, °C (CFPP) o (POFF)		-8	D 6371		116
CONDUCTIVIDAD	57 13	3		2 1	4
Conductividad, pS /m (E)	25		D 2624 D 4308		
BIODIESEL 100 (B100)	(5)			3	5
Contenido, % Vol	21	***)	D 7371		14078

Fuente: Norma Técnica Peruana NTP 321.003 2005 (Modificado por el D.S 092-2009 EM)

ANEXO 4. REPORTE DE EXPORTACIONES DE ÁCIDO SULFÚRICO NACIONAL / PAÍS DESTINO 2009

Pais de Destino	Valor FOB(dólares)	Peso Neto (Kilos)	Peso Bruto (Kilos)	Porcentaje FOB
CL-Chile	26,779,382.88	471,109,748.00	471,109,748.00	97.57
US-United States	6.00	66,183,638.00	66,183,638.00	0.00
MX-México	0.00	0.00	0.00	
EC- Ecuador	144,468.16	2,525,888.00	2,525,888.00	0.53
PA-Panamá	438,976.16	5,468,826.00	5,468,826.00	1.60
BO-Bolivia	82,162.06	498,680.57	498,838.68	
TOTAL	27,444,995.26	545,786,780.57	545,786,938.68	100.00

Fuente: Aduanas

CAPITULO XI: BIBLIOGRAFIA Y PÁGINAS WEB BIBLIOGRAFÍA

- ARTUR D. Little, "Modernización y ampliación de refinería talara caso seleccionado" en conceptual engineering report Project N° 10-371257. Julio, 2008. pp. 15-30.
- ROBERT A. Meyers "Handbook of Petroleum Refining Processes".
 Tercera edición. McGraw-Hill. Marzo, 2001. pp. 75-100
- · Desulfurization of Heavy Oils and Residua, James G, Speight
- Revista Chemical Engineering, September 2009
- G. Heinrich, S. Kasztelan and L. Kerdraon. Diesel Fuel Upgrading: Hydroprocessing for deep desulfurization and/or aromatics saturation.

 Institute Francaise- du petrole France France.
- New Sorbents for Desulfurization of Diesel Fuels via -Complexation
 Arturo J. Hernandez-Maldonado and Ralph T. Yang Dept. of Chemical
 Engineering, University of Michigan, Ann Arbor, MI 48109
- James T. Richardson and Joe W. Hightower. An Intensive Short Course on The Uses of Heterogeneous Catalysts given at Instituto Mexicano Del Petróleo. Section J, 1979.
- Cinética de la Hidrodesulfurización de los Dimetildibenzotiofenos presentes en Diesel Q Carlos Martín Cortes Romero

PÁGINAS WEB

- www.hydrocarbononline.com
- www.mogas.com
- www.osinergmin.com.pe
- http://www.osinerg.gob.pe/osinerg/hidro/estadistica/
- www.aduanas.com.pe
- http://www.eia.gov/oiaf/servicerpt/ulsd/index.html