

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA  
FACULTAD DE INGENIERÍA DE PETRÓLEO  
GAS NATURAL Y PETROQUÍMICA**



**INTEGRACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO  
A PARTIR DEL GAS NATURAL  
A LA MATRIZ ENERGÉTICA NACIONAL**

**TESIS**

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE  
INGENIERO PETROQUÍMICO**

**ELABORADO POR:**

**HÉCTOR MANUEL TERRONES HUANCA**

**PROMOCIÓN 2003 – 1**

**LIMA - PERÚ**

**2007**

# ÍNDICE

## **DEDICATORIA**

Dedicatoria	1
-------------	---

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradecimientos	2
-----------------	---

## **INTRODUCCIÓN**

Introducción	3
--------------	---

## **RESUMEN**

Resumen	5
---------	---

## **CAPITULO I                    HIDRÓGENO**

1.1.	Generalidades	7
1.2.	Características físicas del hidrógeno	8
1.3.	Propiedades químicas del hidrógeno	10
1.4.	Efectos del hidrógeno sobre la salud	11
1.5.	Efectos ambientales del hidrógeno	12
1.6.	Almacenamiento y transporte del hidrógeno	13
1.7.	Áreas de consumo y aplicaciones del hidrógeno	15
1.7.1.	Distribución mundial del consumo de hidrógeno	15
1.7.2.	Aplicaciones del hidrógeno	17
1.7.2.1.	El hidrógeno en refinación	17
1.7.2.2.	El hidrógeno en petroquímica	19
1.7.2.3.	El hidrógeno como combustible	20

## **CAPITULO II                      FUENTES DE HIDRÓGENO**

2.1.	Obtención del hidrógeno	22
2.1.1.	Hidrógeno a partir de combustible fósiles	24
2.1.1.1.	Hidrocarburos gaseosos	24
2.1.1.2.	Hidrocarburos líquidos	25
2.1.1.3.	Carbón	26
2.1.2.	Hidrógeno a partir de Biomasa	26
2.1.3.	El agua como fuente de hidrógeno	27
2.2.	Potenciales Fuentes de Hidrogeno en el Perú	28
2.2.1.	Gas Natural	28
2.2.2.	Otras fuentes de hidrógeno en el Perú	30
2.3.	Evaluación del gas natural como potencial fuente de hidrógeno en el Perú	31
2.3.1.	Zonificación de la materia prima	33

## **CAPITULO III                      TECNOLOGÍA DEL PROCESO**

3.1	Procesos industriales en la producción de hidrógeno	36
3.1.1	Procesos de Oxidación parcial	37
3.1.1.1	Características químicas de la oxidación parcial	40
3.1.1.2	Descripción del proceso	42
3.1.2	Reformado con vapor	46
3.1.2.1	Características químicas del steam reforming	46
3.1.2.2	Descripción del proceso steam reforming	48
3.1.3	Proceso autotérmico	56
3.1.3.1	Características químicas del proceso autotérmico	56
3.1.3.2	Descripción del proceso autotérmico	57
3.2	Evaluación técnica del proceso	59
3.2.1	Diseño del reformador	59
3.2.2	Operación de Planta	63
3.2.3	Purificación del Hidrógeno	65
3.3	Selección del proceso	68
3.4	Tecnologías asociados a la producción de hidrógeno	70
3.4.1	Tecnología Hidrogen - Linde	70
3.4.2	Tecnología Hidrogen – Technip	73
3.4.3	Tecnología Hidrogen – Uhde GMBH	76
3.4.4	Tecnología Hidrogen HPCR Based	78

3.4.5	Tecnología Polybed PSA	80
3.4.6	Tecnología Polysep membrana	83
3.4.7	Tecnología Steam Reform – Howe baker	86
3.4.8	Tecnología Steam Reform – Foster wheeler	89
3.4.9	Tecnología Steam Reform – Lurgi Oel	91
3.4.10	Tecnología Hidrogen and liquid hydrocarbon recovery	94
3.4.11	Tecnología Hidrogen recovery	96
3.4.12	Tecnología Hidrogen steam metane reform	98
3.4.13	Tecnología Hidrogen methanol descomposition	100
3.4.14	Tecnología Hidrogen prism membrana	102
3.4.15	Tecnología Hidrogen prism PSA	104
3.5	Selección de la tecnología	107

## **CAPITULO IV                      CATALIZADORES**

4.1.	Antecedentes	108
4.2.	Estudio cinético de las reacciones	109
4.3.	Tipos de catalizadores y condiciones de operación	115
4.4.	Características de los catalizadores	120
	4.4.1. Purificación de la alimentación	120
	4.4.2. Reformado	122
	4.4.3. Convertidor	123
4.5.	Consideraciones y selección del catalizador	124

## **CAPITULO V                      LOCALIZACIÓN DE LA PLANTA**

5.1.	Generalidades del área de estudio	129
5.2.	Marco teórico legal aplicable	130
5.3.	Marco legal ambiental aplicable	132
5.4.	Áreas seleccionadas	134
	5.4.1. Area N° 1 – Costa Norte del Perú	135
	5.4.1.1. Talara – Piura	135
	5.4.1.2. Refinería Talara	136
	5.4.1.3. Materia Prima	137
	5.4.1.4. Mercado Comercial	139
	5.4.1.5. Medio de Transporte	139

5.4.1.6.	Eliminación de efluentes y residuos	140
5.4.1.7.	Disponibilidad de mano de obra	141
5.4.1.8.	Factores relacionado con la comunidad	141
5.4.2.	Área N° 2 – Costa Centro del Perú	143
5.4.2.1.	Lurín – Lima	143
5.4.2.2.	Refinería Conchan	144
5.4.2.3.	Materia Prima	144
5.4.2.4.	Mercado Comercial	145
5.4.2.5.	Medio de Transporte	145
5.4.2.6.	Eliminación de efluentes y residuos	146
5.4.2.7.	Disponibilidad de mano de obra	146
5.4.2.8.	Factores relacionado con la comunidad	147
5.5.	Evaluación de las Áreas seleccionadas	148

## **CAPITULO VI                      DIMENSIONAMIENTO DE LA PLANTA**

6.1.	Evaluación de aspectos económicos y de mercado	150
6.2.	Consideraciones generales sobre el diseño global	152
6.2.1.	Esquema de refinación nacional actual	152
6.2.2.	Esquema de procesamiento de Refinería Conchán	153
6.2.3.	Esquema de procesamiento de Refinería Talara	155
6.2.4.	Reducción progresiva de contenido de azufre	157
6.2.5.	Análisis del mercado de combustibles – diesel 2	158
6.3.	Ingeniería básica	159
6.3.1.	Diseño conceptual de proceso	160
6.3.2.	Integración del proceso a la refinación	165
6.4.	Consumo de hidrógeno por escenario	166
6.5.	Consumo de gas natural por escenario	168
6.6.	Enfoque del diseño	171

## **CAPITULO VII                      ASPECTOS ECONÓMICOS**

7.1.	Estimación de costos	173
7.1.1.	Consideraciones económicas	173
7.1.2.	Valorización de la materia prima	175
7.1.2.1.	Sostenibilidad del suministro de gas Refinería Talara	175
7.1.2.2.	Sostenibilidad del suministro de gas Refinería Conchán	176

7.1.3.	Valorización de los servicios auxiliares	176
7.2.	Datos base económicos y de consumo	177
7.3.	Análisis de económico	177
7.3.1.	Estimación de la inversión en el límite de unidades	177
7.3.2.	Estimación de otros gastos de capital fijos	178
7.3.3.	Costos operativos	178
7.3.4.	Interés intercalado en el periodo de construcción	179
7.3.5.	Gastos de arranque de planta	179
7.4.	Indicadores de rentabilidad	180
7.5.	Costos y beneficios	181

## **CONCLUSIONES**

Conclusiones	182
--------------	-----

## **RECOMENDACIONES**

Recomendaciones	184
-----------------	-----

## **BIBLIOGRAFÍA**

Bibliografía	186
--------------	-----

## **ANEXOS**

A mis padres:

**FELICITA y LUÍS**

Por apoyarme siempre, y por haber tenido paciencia para inculcarme los valores y consejos que me sirvieron para cumplir mis primeros objetivos, como el ser un profesional de bien para la sociedad.

Gracias por siempre padres, mi cariño y amor estará con ustedes.

A mi **FAMILIA ENTERA y AMIGOS:**

Por creer siempre en mí y apoyarme en lo que estaba a su alcance, por ser tan sinceros y amables en todos sus actos y actitudes hacia mi persona, por enseñarme a disfrutar los pequeños, grandes momentos que da la vida, en fin gracias por todo su apoyo.

## AGRADECIMIENTOS

Al no existir cantidad suficiente de papel y tinta para nombrar a cada una de las personas que me han apoyado durante la gesta y desarrollo de la tesis y al ser demasiado fútil el decir únicamente, gracias a todos, me veo en la situación, menos incómoda que curiosa, de agradecer sobre todo primero a Dios y luego de manera muy especial a la empresa Petróleos del Perú – Refinería Conchán por haberme dado la oportunidad de realizar mi tesis en sus instalaciones, además de todo el respaldo y afecto que los trabajadores que allí laboran saben brindar.

Agradezco al ingeniero Ernesto Barreda, profesor de mi “Alma Mater” y miembro de la gran familia petrolera de Petróleo del Perú Petroperú S.A. quien jamás tuvo reparo en atender mis dudas y preocupaciones, vertiendo parte de su valioso tiempo en su asesoramiento siempre oportuno y acertado que me ayudaron a culminar con éxito el desarrollo de mi tesis.

Hágase extensivo mi agradecimiento al Departamento Técnico y dentro de éste a Ingeniería de Procesos y Proyectos área que me albergó para poder ejecutar mi tesis con apoyo incondicional de los Ingenieros Supervisores, personal Empleado y Obrero que allí laboran. De manera especial al ingeniero Eugenio Lengua Jefe del Departamento Técnico y al Ing. Mario Salas, por su comprensión y apoyo inmensurable.

Finalmente agradezco a cada uno de mis profesores, quienes resolvieron mis dudas en sus respectivos momentos, así como aquellos muy sinceros amigos, con quienes compartiéramos el aula en clases, hora de trabajo o talvez un café. Y que me prestaron su apoyo cuando lo requerí, cada uno de ellos en el campo de su dominio, en realidad gracias a todos por su valioso tiempo.



## INTRODUCCIÓN

El interés de adaptar nuevas tecnologías a la realidad nacional y satisfacer las necesidades socioeconómicas de nuestro país, inspirados en el marco de una nueva política ambiental que considera la protección del medio ambiente y mejora la calidad de los combustibles, permitió desarrollar el presente trabajo de tesis a fin de encontrar un equilibrio técnico económico entre el esquema actual de refinación y las nuevas tendencias de calidad y especificación para los combustibles.

El tema se seleccionó en base a que uno de los problemas críticos que asumirán las empresas dedicadas a la refinación de petróleo, es el bajo contenido de azufre que se prevé deberán poseer los combustibles en el país según las nuevas especificaciones propuestas para el 2010 y el óptimo uso, sobre este contexto, del Gas Natural dentro de los procesos de refinación futura. Además cabe mencionar que el hidrógeno forma parte junto al metanol y el amoníaco de los productos intermedios para el desarrollo de la petroquímica en el Perú.

En este sentido, la disponibilidad actual del País al contar con representativas reservas de Gas Natural, el bajo costo que se le ha atribuido a su uso y la normativa que obliga, en un futuro muy cercano, a disminuir el contenido de azufre en el diesel, permitió gestar la idea de un proyecto de producción de hidrógeno a partir del Gas Natural; mas aun cuando se entiende como tecnología

futura el uso del hidrógeno como combustible automotor y el avance tecnológico en lo que respecta al combustibles sintéticos, en donde una planta de hidrógeno representaría uno de los pilares dentro de esta nueva y creciente tecnología.

De acuerdo a este análisis, este trabajo desarrolla una discusión de los diferentes procesos de obtención del hidrógeno, su uso como co-producto dentro del esquema de refinación en Refinería Conchán e incluye también un análisis del esquema actual de refinación y una proyección hacia las nuevas tendencias del mercado nacional, para esto se realizó un análisis del mercado energético a fin de fijar una escala industrial significativa para el estudio, lo que permitió elegir una capacidad instalada mínima de 6.8 MMSCF, sobre la cual se realizó el dimensionamiento de los equipos mediante balances de masa y energía. La evaluación económica del proyecto consistió en contrastar el actual esquema de refinación con un nuevo esquema de procesos de refinación mas optimo mediante la producción química del hidrógeno desde el gas metano y su uso en la desulfuración del diesel, producto de la refinación, sujeta a las exigencias que contemplan el mínimo contenido de azufre proyectado sobre el 2010.

Finalmente se desea con el desarrollo de este tema, aumentar la rentabilidad de la unidad de negocios "Refinería Conchán", reafirmar la cultura de cambio, incorporando conceptos de alta flexibilidad operativa y disminuir la emisión de contaminante a través de la producción y consumo de combustibles limpios y de bajo costo.

## RESUMEN

En el Perú el 26 de febrero del 2005 se publicó el proyecto de Decreto Supremo conteniendo el cronograma de reducción del contenido de azufre en el Diesel 2 el cual en resumen indica: la entrada en vigencia a partir del 2005 de la reducción del contenido de azufre en el Diesel 2 a 5000 ppm y menor a 50 ppm a partir del año 2010.

A partir de esta legislación, en el primer capítulo de este trabajo de tesis se analiza las características del Hidrógeno y sus aplicaciones industriales identificándose su uso en la industria química del petróleo, a fin de gestar la idea de su utilización en la desulfuración del Diesel, para más adelante conocer las fuentes de generación de Hidrógeno e igualmente identificar al Gas Natural como potencial fuente de hidrógeno en el Perú, constituyendo a la costa norte y la costa central del País como dos alternativas de desarrollo potencial de un proyecto de este tipo, por la ubicación de las reservas y su accesibilidad a la materia prima.

Más adelante, en un tercer capítulo, se muestra los procesos asociados a la producción industrial de hidrógeno, concluyéndose que lo más adecuado, debido a la materia prima que se pretende emplear, es el uso de Reformado con Vapor; que consiste en el reformado catalítico del Gas Natural junto a una mezcla de vapor de agua en un reformador primario para continuar por un proceso de conversión del hidrógeno crudo y finalmente la purificación del producto; a partir de lo cual se analiza las tecnologías existentes para la producción de hidrógeno a fin de conocer las ventajas que cada una de estas ofrece. Así mismo en un subsiguiente capítulo, continuando con el análisis del proceso, se muestra las características de las reacciones e identifican el comportamiento del catalizador a lo largo de los pasos que intervienen en el proceso.

Posteriormente, se describen las características de las áreas de estudio, consideradas en las alternativas de ubicación de la materia prima y guardando un equilibrio entre el mercado comercial que cada una de estas presenta para el

aprovechamiento del hidrógeno en la integración al esquema de refinación actual, los medios de transporte, la disponibilidad de la mano de obra y otros factores relacionados con la comunidad, resolviendo utilizar al Gas Natural proveniente de Camisea para su aprovechamiento en la ciudad de Lima, específicamente Refinería Conchán, lo cual no resulta dirimente del esquema de refinación estatal proyectado por Petroleos del Peru – Petroperu S.A., ni intenta excluir de manera alguna la alternativa de desarrollo de este proyecto en la costa norte del país.

En un penúltimo capítulo se intenta dimensionar la planta a partir de las necesidades de combustible Diesel 2 a nivel nacional, considerando que parte de esta demanda es cubierta por el sector privado y gran parte por el sector nacional, sector que se espera cubrir cumpliendo las especificaciones futuras de contenido de azufre menor a 50 ppm. En la búsqueda de este objetivo y en vista a que la actual demanda de combustible en el mercado nacional comparada con la capacidad de procesamiento de las refinerías nacionales permiten competir, mediante la importación de productos ya procesados, dentro de los estándares de calidad y especificaciones medioambientales actualmente planteadas por el estado, se considera capacidades variables a partir de 6.8MMPCD hasta 27MMPCD capaz de cubrir la demanda actual y ser flexible a las condiciones de procesamiento dentro de nuestra realidad nacional.

Finalmente se realiza la evaluación económica de los escenarios propuestos y del esquema seleccionado para cumplir las expectativas de cubrir el mercado nacional propuesto por la demanda actual de Diesel 2 y proyectada sobre una demanda futura. Dentro de este análisis evalúa el comportamiento económico del proyecto a través de los cambios del VAN provocados por las variaciones en los gastos de inversión, costos de materia y los ingresos obtenidos por la comercialización de un Diesel de bajo azufre Vs un Diesel nacional.

## CAPÍTULO I

# Hidrogeno

### 1.1 GENERALIDADES

En la actualidad, la mayor preocupación, tanto en materia energética como medioambiental, ha obligado al desarrollo y evolución de los procesos catalíticos de refinación: por un lado el craqueo en condiciones hidrogenantes (hidrocracking) que permite convertir las fracciones hidrocarbonadas de alto punto de ebullición y bajo precio en fracciones ligeras fuertemente revalorizadas; y de otro lado los tratamientos catalíticos en presencia de hidrogeno (hidrotreating) particularmente desulfuración, desnitrógenación, desoxigenación y remoción de otras impurezas existentes en el petróleo y sus fracciones, así como del desarrollo de la producción de amoníaco, de metanol y de la importancia que presentan ciertos productos intermedios (benceno, ciclohexano) en la síntesis química.

El principal objetivo de esta tesis es la producción de hidrógeno como una de las principales herramientas con las que debe contar una refinería para adaptar los combustibles a las especificaciones futuras y mejorar su calidad, sin dejar de contemplar que su procesamiento es uno de los pilares en la industria petroquímica.

El uso del hidrógeno en procesos de conversión, dan muestra de la optimización en los procesos actuales de refinación; de otro lado su uso en petroquímica contribuirá considerablemente al desarrollo del país.

Para su producción, procesamiento y uso son necesarios conocer las principales características del hidrógeno, aspectos favorables y desfavorables ante su utilización, almacenamiento y distribución.

## 1.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DEL HIDRÓGENO

El hidrógeno de símbolo químico H, número atómico 1, peso atómico 1.0080, es el primer elemento en la tabla periódica y tiene la valencia uno. En las condiciones normales es un gas incoloro, inodoro, insípido, diatómico, H<sub>2</sub>, y es la sustancia más ligera entre todas las conocidas.

En el cuadro 1.1 se dan datos sobre las propiedades físicas del hidrogeno.

Cuadro 1.1

<b>Propiedades Físicas</b>	
Punto de fusión	-259.1°C.
Punto de ebullición	-252.6°C
Densidad de gas a 0°C, y 1 atm	. 0.0899 gramo / litro.
Densidad del líquido a -253°C,	70.8 gramo / litro.
Peso específico del gas (aire = 1.0),	0.0695
Viscosidad a 15°C. y atm,	0.087 centipoises.
C <sub>p</sub> , (0-200°C).	3.44 cal/gramo
C <sub>v</sub> , (0-200°C).	2.46 cal/gramo
C <sub>p</sub> /C <sub>v</sub> , (0-200°C).	1.40
Calor latente de fusión a -259°C,	13.89 cal./gramo
Calor latente de vaporización a -253°C,	107 cal/gramo
Temp. crít.,	-240°C
Presión crit.	12.8 atm.
Densidad crit.,	31.2 gramos/litro.
Calor bruto de combustión,	33.940 cal/gramo
Coeficiente de dilatación calorífica,	0.00-365°C.
Conductividad calorífica a 0°C,.	0.00038 cal./(seg)(cm <sup>2</sup> )(°C/cm)

En el cuadro 1.2 se dan algunos datos sobre la solubilidad del Hidrogeno en agua, y en el cuadro 1.3 sobre la compresibilidad.

Cuadro 1.2

Solubilidad del hidrógeno en agua

Presión parcial del hidrógeno	Solubilidad, ml H <sub>2</sub> a T.P.N. / g <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	
	A 20°C	A 40°C
1	0.0182	0.0165
25	0.450	0.413
100	1.785	1.638
200	3.499	3.210
500	8.328	7.705
1000	15.59	14.57

Cuadro 1.3

Compresibilidad del hidrógeno

Presión atm.	Razón del volumen real al volumen a 0°C y 1 atm	
	A 0°C	A 99.85°C
1	1.0000	1.3656
25	0.0207	0.0281
100	0.01064	0.01436
200	0.00567	0.00755
500	0.00319	0.00414
1000	0.00171	0.00208

### 1.3 PROPIEDADES QUÍMICAS DEL HIDRÓGENO

Una propiedad única de este elemento es que puede existir en dos diferentes formas moleculares, es decir, ortohidrógeno y parahidrógeno (Esto se cumple también para los isótopos del hidrógeno). La composición de equilibrio termodinámico **orto** y **para** es dependiente de la temperatura. La mezcla de equilibrio de 75% de ortohidrógeno y 25% de parahidrógeno, a la temperatura ambiente, es la que se conoce como hidrógeno normal. Por su estructura se ha identificado dos isótopos del hidrógeno, el Deuterio o “Hidrógeno Pesado” (D ó H<sup>2</sup>) de masa dos y el Tritio de masa tres.

En el cuadro 1.4 se hace una comparación de las propiedades físicas del D<sub>2</sub>, HD y H<sub>2</sub>. (mas datos sobre la reactividad del hidrogeno pueden encontrarse en los ANEXOS I-A y I-B

Cuadro 1.4

Propiedades de los isótopos del hidrógeno

Propiedad	D <sub>2</sub>	HD	H <sub>2</sub>
P.f. °C	-254.35	-256.4	-259.05
P.eb. °C	-250.4	--	-252.62
Calor de fusión cal./mol	47.0	37	28.0
Calor de vaporización a 194.5 mm Hg cal/mol	302.3	263	219.7
Calor de sublimación a -273°C cal/mol	274.0	228	183.4
Presión en el punto triple, mm Hg	128.5	95	53.8



## 1.4 EFECTOS DEL HIDROGENO SOBRE LA SALUD

El hidrógeno puede ser absorbido por el cuerpo principalmente por inhalación, según la hoja informativa para sustancias peligrosas “MSDS”, parte de la cual se muestra en el cuadro 1.5, donde se identifica para este elemento los siguientes riesgos para la salud: (mas detalles ANEXO I-C)

CUADRO 1.5

### INFORME SOBRE RIESGO PARA LA SALUD (MSDS)

CONCENTRACIÓN MÁXIMA PERMISIBLE PONDERADA EN EL TIEMPO	El hidrógeno está definido como un asfixiante simple. El contenido mínimo de oxígeno debe ser del 18% molar, a presión atmosférica normal equivalente a una presión parcial de Oxígeno mayor a 2.64 Psi.
SÍNTOMAS DE EXPOSICIÓN	Altas concentraciones de hidrógeno de modo tal que impidan un adecuado suministro de oxígeno a los pulmones causa mareos, respiración profunda debido a la falta de aire, posibles náuseas y eventual pérdida de conocimientos
CARACTERÍSTICAS TOXICAS	El hidrógeno es inactivo biológicamente y principalmente no tóxico. El hidrógeno no está listado en el IARC (International Agency for Research on Cancer) ó por OSHA (Occupational Safety & Health Administration) como carcinogénico o potencial carcinogénico.
TRATAMIENTO DE PRIMEROS AUXILIOS – RECOMENDADOS EN CASO DE INHALACIÓN – (En todos los casos es importante el retiro inmediato)	Si la persona está consciente, deberá ser trasladada fuera del área contaminada para inhalar aire fresco. Si la víctima estuviera inconsciente, se le deberá trasladar a un área descontaminada, brindar ayuda respiratoria y suplemento de oxígeno. El tratamiento posterior será de soporte y continuara según los síntomas.

## 1.5 EFECTOS AMBIENTALES DEL HIDRÓGENO

Los siguientes cuadros muestran los efectos del hidrógeno hacia medio ambiente en general, los cuales se sustentan según la hoja MSDS:

### ESTABILIDAD AMBIENTAL

Cualquier efecto en animales será debido a los ambientes deficientes de oxígeno. No se anticipa que tenga efectos adversos sobre las plantas, aparte de la helada producida en presencia de los gases de expansión rápida.

### INFORMACIÓN DE RIESGOS DE FUEGO Y EXPLOSIÓN

<b>PUNTO DE EBULLICIÓN</b> Método empleado: Gas	<b>TEMPERATURA DE AUTO IGNICIÓN</b> 1058 °F	<b>LIMITE DE INFLAMABILIDAD % En Volumen</b> LEL:4      UEL: 74.5
<b>MEDIO DE EXTINCIÓN</b> Dióxido de carbono, polvo químico, agua		<b>CLASIFICACIÓN ELÉCTRICA</b> CLASE 1,    Grupo B

#### PROCEDIMIENTOS ESPECIALES PARA COMBATIR EL FUEGO

Si es posible, detenga el flujo de metano. Emplee niebla de agua para enfriar los cilindros que se encontraren en las proximidades. El hidrógeno quema con una llama casi invisible de radiación térmica relativamente baja

#### RIESGOS INUSUALES DE FUEGO Y EXPLOSIÓN

El Hidrógeno es muy liviano y se difunde muy rápidamente en el aire. Si al extinguirse la llama, el flujo de gas continúa, aumentar la ventilación para prevenir el peligro de explosión, particularmente en las partes superiores de los edificios o cobertizos donde el gas podría “acumularse”

LEL: Low explosive limite / UEL: upper explosive limite

### PROCEDIMIENTOS EN CASO DE DERRAMES O PÉRDIDAS

#### MEDIDAS A TOMAR EN CASO QUE SE PRODUZCAN DERRAMES O PÉRDIDAS

Evacuar al personal que se encuentre dentro del área afectada. Utilizar equipos de protección adecuados. Si la pérdida se produjera en el equipo del usuario, se deberá efectuar el purgado de las cañería con un gas inerte, antes de intentar reparaciones. Si la pérdida se encontrara en la válvula del container o del cilindro, contactar al proveedor.

## 1.6. ALMACENAMIENTO Y TRANSPORTE DEL HIDRÓGENO

En contraste con las ventajas que se atribuyen a su uso, el empleo de hidrógeno se ha limitado debido principalmente a inconvenientes en su almacenamiento, *aunque para uso industrial (refinerías o plantas químicas) su uso es insitu y su transporte está determinado a través de una red de tuberías, las cuales pueden interconectar un número determinado de unidades que requieran de un abastecimiento continuo o como recirculación al proceso e incluso abastecer otras plantas como es el caso de Norte América y Europa.*

El almacenamiento surge como interés en este proyecto, debido a la necesidad de mantenimientos periódicos que requieran las unidad de producción de hidrógeno. De esta manera se debe considerar el almacenamiento de cierta cantidad de hidrógeno para evitar desabastecimientos en los procesos dependientes de este producto.

En este sentido un gramo de gas de hidrógeno ocupa cerca de 0.39 ft<sup>3</sup> (2.9 galones) de espacio en la presión atmosférica, así que para la conveniencia el gas se debe presurizar a varios cientos de atmósferas y almacenar en un recipiente de alta presión.

En forma líquida, el hidrógeno se puede almacenar solamente bajo temperaturas criogénicas. Estas opciones no son prácticas para el uso diario, por lo que en la actualidad se viene desarrollando el almacenamiento del hidrógeno en formad de hidruros, tecnología que se encuentra aun en fase de investigación y desarrollo.

### **Almacenamiento en forma gaseosa**

Dado que el hidrógeno es producido en forma gaseosa y sus aplicaciones suelen requerir que se encuentre en este estado la vía más simple podría ser

su almacenamiento a alta presión. Este tipo de almacenamiento (presiones superiores a 2900psi) requiere que los depósitos sean pesados y voluminosos.

Cuando se compara esta alternativa frente al empleo del hidrógeno como combustibles, el almacenamiento de hidrógeno gaseoso en recipientes a presión no resulta competitivo debido a su baja densidad y al elevado coste de los recipientes a presión y por su propio proceso de compresión del hidrógeno.

### **Almacenamiento en forma líquida**

La opción del almacenamiento de hidrógeno en estado líquido en recipientes criogénicos requiere alcanzar temperaturas de almacenamiento muy bajas (-251.8°C), aunque se hace inevitable una pérdida por volatilización incluso empleando las mejores técnicas de aislamiento. Además, se debe tomar en cuenta un consumo energético asociado al enfriamiento, aproximadamente el 30% de la energía almacenada.

El siguiente cuadro muestra datos de presión y Temperatura típicos para el almacenamiento de hidrogeno

#### **Datos Físicos en el Almacenamiento de H<sub>2</sub>**

H <sub>2</sub> gas, 200 bar (2850 psi)
H <sub>2</sub> liquid, 20 K (-253 C)
H <sub>2</sub> solid, 4.2 K (-269 C)

Numerosos metales de transición, y sus aleaciones, pueden ser utilizados para almacenar hidrógeno en forma de hidruros metálicos. En esta línea, se están desarrollando diferentes actividades relacionadas con el almacenamiento.

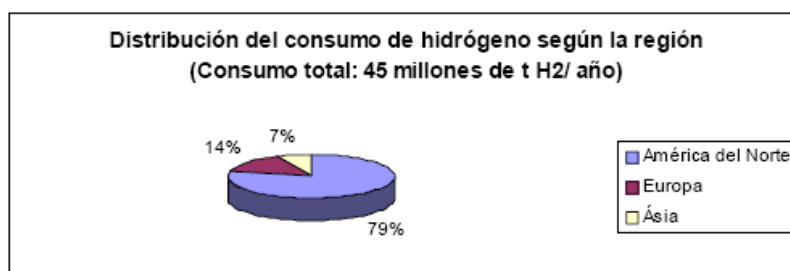
## 1.7. ÁREAS DE CONSUMO Y APLICACIONES DEL HIDRÓGENO

### 1.7.1. DISTRIBUCIÓN MUNDIAL DEL CONSUMO DE HIDRÓGENO

El hidrógeno ha sido durante muchos años materia prima importante para la industria química y de petróleo. La producción mundial es de alrededor de cincuenta millones de toneladas al año y, de ellas, Estados Unidos produce anualmente nueve millones de toneladas, utilizando como materia prima gas natural. Los usos del hidrógeno son casi exclusivamente para la industria química y petroquímica.

El gráfico 1.1 muestra la distribución en la producción de hidrógeno según la región, publicada por la Asociación Europea de Hidrógeno al 2004.

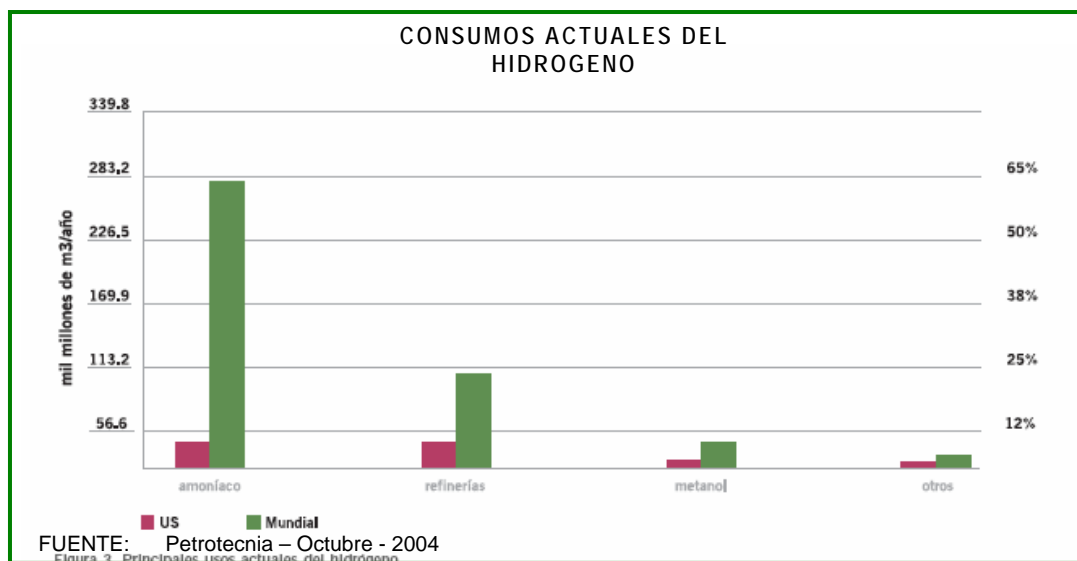
Gráfico 1.1



FUENTE: Asociación Europea del Hidrogeno

De otro lado, el gráfico 1.2 muestra los principales usos del hidrógeno. Prácticamente el 60% es utilizado en la fabricación de amoníaco, seguida de las refinerías y en síntesis de metanol. Naturalmente, toda la experiencia y el conocimiento que hoy existe en el mundo sobre el transporte y uso seguro del hidrógeno con fines para la industria química serán de gran utilidad para acercar la fecha de inicio de su uso como combustible.

**Grafico 1.2**



El cuadro 1.6 y 1.7 muestra una aproximación de los volúmenes típicos de hidrógeno consumidos en el sector industrial,\* los mismos que variarán, dependiendo de la tecnología empleada y de la severidad de los procesos

**Cuadro 1.6**

**CONSUMO INDUSTRIAL TÍPICOS PARA EL HIDRÓGENO**

PETROQUÍMICA	Por tonelada de producto	
Amoniaco	70628	Ft <sup>3</sup>
Metanol	56506	Ft <sup>3</sup>
Benceno (hidrodesalquilación)	12360	Ft <sup>3</sup>
Naftaleno (Hidrodesalquilación)	17657	Ft <sup>3</sup>
Ciclohexano	35314	Ft <sup>3</sup>

Fuente: Petrochemical Proceses (A. Chauvel)

Las unidades han sido modificadas, para guardar relación con el desarrollo de la tesis

1 m<sup>3</sup> = 35.314 ft<sup>3</sup>

Cuadro 1.7

CONSUMO INDUSTRIAL TÍPICOS PARA EL HIDRÓGENO

REFINACIÓN	
Procesos	SCF/bbl
Hidrotratamiento:	
Nafta primaria	20
Nafta FCC	500
Kerosene	50
Hidrosulfurización	
Gas Oil de bajo azufre a 0.2%S	60
Gas Oil de alto azufre a 0.2%S	170
Gas Oil de bajo azufre a 0.05%S	80
Gas Oil de alto azufre a 0.05%S	200
Gas Oil de FCC / Gas Oil de Coker	600
Hidrogenación de Gas Oil cíclico	1700
Hidrocraqueo de gas oil de vacío	1200-1800
Conversión de residual atmosférico	1200-2200

Fuente: Lambert et (James D. Fleshman)

## 1.7.2. APLICACIONES DEL HIDRÓGENO

El uso más importante del hidrógeno es la producción de amoníaco sintético. Sin embargo la demanda de hidrógeno en la refinación ha tenido un continuo aumento en las últimas décadas debido principalmente a las regulaciones ambientales y a la calidad de las cargas, lo cual conduce a madurar la industria de la refinación evolucionando de la destilación a la conversión del petróleo.

### 1.7.2.1. EL HIDRÓGENO EN REFINACIÓN

El uso del hidrógeno en los procesos industriales del petróleo tiene como objetivo hidrofaccionar moléculas grandes para formar moléculas más

pequeñas, con los que se aumenta la relación H/C y se eliminan los compuestos de azufre y nitrógeno.

Los procesos donde interviene el Hidrógeno requieren altos rangos de severidad operativa (temperatura y presión), a medida que aumenta la severidad, el proceso primero satura las olefinas, luego desulfuriza la alimentación y después la desnitrógena. La relación H/C se incrementa a medida que mayor número de átomos de hidrógeno se fijan en las cadenas de hidrocarburos craqueados. Los productos obtenidos son de alta calidad y no requieren pre-tratamiento para su comercialización, pero su economía está altamente ligada a los costos que se le atribuye a la producción de hidrógeno, catalizadores y servicios auxiliares.

El cuadro 1.7 muestra algunos procesos comerciales que usan Hidrógeno como alimentación para su operación, Estos cuentan con unidades operativas en las refinerías del mundo. (El ANEXO I-D muestra detalles de estos procesos).

Cuadro 1.7

PROCESOS COMERCIALES QUE USAN HIDRÓGENO COMO ALIMENTACIÓN

PROCESOS DE HIDROTRATAMIENTO	PROCESOS DE HIDROCRAQUEO
PROCESOS DE DESULFURACIÓN DE RESIDUOS Y RESIDUOS DE VACIO-CHEVRON RDS/VRDS	PROCESO DE HIDROCRAQUEO CHEVRON ISOCRACKING
PROCESO H-OIL	PROCESO DE HIDROCRAQUEO IFF
PROCESO PARA HDM, HDS Y CONVERSIÓN DE RESIDUOS / HYVAHL - F	PROCESO DE HIDROCRAQUEO SHELL
PROCESO LC – FINING	PROCESO UNICRACKING
PROCESO RCD UNIBON – BOC	
PROCESO RESIDFINING	
PROCESO DE HIDROCONVERSIÓN DE RESIDUOS SHELL	



### 1.7.2.2. EL HIDRÓGENO EN PETROQUÍMICA

Las principales aplicaciones para el Hidrógeno en la industria petroquímica, similar a refinación pero con orientaciones distintas, son la hidrogenación catalítica y la hidrogenolisis. La Hidrogenación catalítica es la adición de hidrógeno a un compuesto orgánico, mientras que la hidrogenolisis es la ruptura de la molécula orgánica acompañada de la adición de hidrógeno.

En términos de volumen total de hidrógeno consumido, los productos petroquímicos representan una cantidad distante, de lejos la mayor cantidad es consumida en la síntesis de amoníaco. Por otro lado la síntesis de metanol, después de la refinación, representa el siguiente mayor consumo de hidrógeno;

Los principales productos que consumen hidrógeno en su obtención a partir de la petroquímica, después del metanol y cuyas plantas requieren volúmenes típicos de 5–20 MMSCFD se muestran en el cuadro 1.8.

Cuadro 1.8

#### PRODUCTOS CON CONSUMO DE HIDRÓGENO EN PETROQUÍMICA

Ciclohexano	Caprolactam
Anilina	Hexametileno diamina (HMDA)
1,4 Butanodiol	Tolueno diamina (TDA)

Otros usos no menos importante es la hidrogenación de aceites y grasas vegetales y animales para producir manteca vegetal, margarina, escamas de manteca de cerdo, etc. Otros aceites son hidrogenados para usarlos en la fabricación de jabón, lubricantes, pinturas y barnices. Industrialmente se hidrogenan compuestos químicos orgánicos en la conversión de alcoholes en glicoles, de ésteres y glicéridos en alcoholes, de nitrilos en aminas y de aromáticos en ciclo-alcanos (Cuadro 1.9).

Cuadro 1.9

OTROS PRODUCTOS PETROQUÍMICOS CON CONSUMEN DE HIDRÓGENO

Alcoholes	Adiponitrilo
Acrilamina	p-aminofenol
Ácido ascórbico	Araines
1-butano	Butyrolactam
p-Etiltolueno	Furfural
Isophorone diisocyanate	Piperdine
Poly (alfa) olefinas	1-Polibutano

Cuadro 1.10

VOLUMEN DE HIDRÓGENO REQUERIDO PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS SELECCIONADOS

Materia Prima para ser Hidrogenada	Producto *	Hidrógeno requerido a 150 °C, (Ft <sup>3</sup> )
Fenol	Ciclohexanol	27 792
Naftaleno	Tetralina	13 349
Oleina	Estearina	2 896
Diisobutileno	Iso-Octano	56 502
Monóxido de carbono	Metanol	60 564

Fuente: Austin, Manual de procesos químicos en la industria

(\*) Todos los requerimientos de Hidrógeno están expresados por tonelada métrica de producto excepto el metanol sintético y el iso-octano, dado por metro cúbico.

### 1.7.2.3. EL HIDRÓGENO COMO COMBUSTIBLE (FUEL CELL)

En este ítem relacionaremos al hidrógeno con la producción de energía, ya que en la actualidad, la mayor preocupación tanto en materia energética como medioambiental, está centrada en encontrar opciones viables al vigente

sistema de transporte al igual que la generación eléctrica, aunque es un campo, quizá menos divulgado que la automoción.

Debido a esto, encontrar algún accionamiento que pueda sustituir eficazmente a los existentes motores de combustión interna conlleva un gran número de líneas de investigación, cuyos resultados se encuentran en el umbral de la competitividad. Aunque no pueden descartarse otras tecnologías (Turbinas de gas, motores duales, etc), el motor eléctrico alineado por pilas de combustible es, probablemente, la alternativa más próxima a ser implantada comercialmente.

Esencialmente *una celda de combustible*, al igual que una batería, utiliza medios electromecánicos para crear electricidad, en el caso de la primera transformando la energía química del hidrógeno en energía eléctrica. Ambos tipos de dispositivos pueden proveer más energía si se apilan múltiples celdas. Sin embargo, una batería almacena una cantidad limitada de energía en sus químicos. Por el contrario una celda de combustible utiliza un depósito externo para reaprovisionar continuamente el combustible.

El hidrógeno, considerado como combustible, es suministrado en el compartimiento del ánodo. El oxígeno o el aire se suministran en el compartimiento del cátodo. En el lado del ánodo, el hidrógeno se disocia en protones y electrones. Los protones son conducidos a través de la membrana al cátodo, pero los electrones están forzados a viajar por un circuito externo (produciendo energía) ya que la membrana está aislada eléctricamente. En el catalizador del cátodo, las moléculas del oxígeno reaccionan con los electrones (conducidos a través del circuito externo) y protones para formar el agua. En este ejemplo, el único residuo es vapor de agua o agua líquida.

En la actualidad dentro de la aplicación del hidrógeno a la producción de energía eléctrica se consideran las pilas de combustible y la utilización de los ciclos de generación energéticas avanzadas cuyo principio parte de estas.

## CAPÍTULO II

# Fuentes de Hidrógeno

### 2.1 OBTENCIÓN DEL HIDRÓGENO

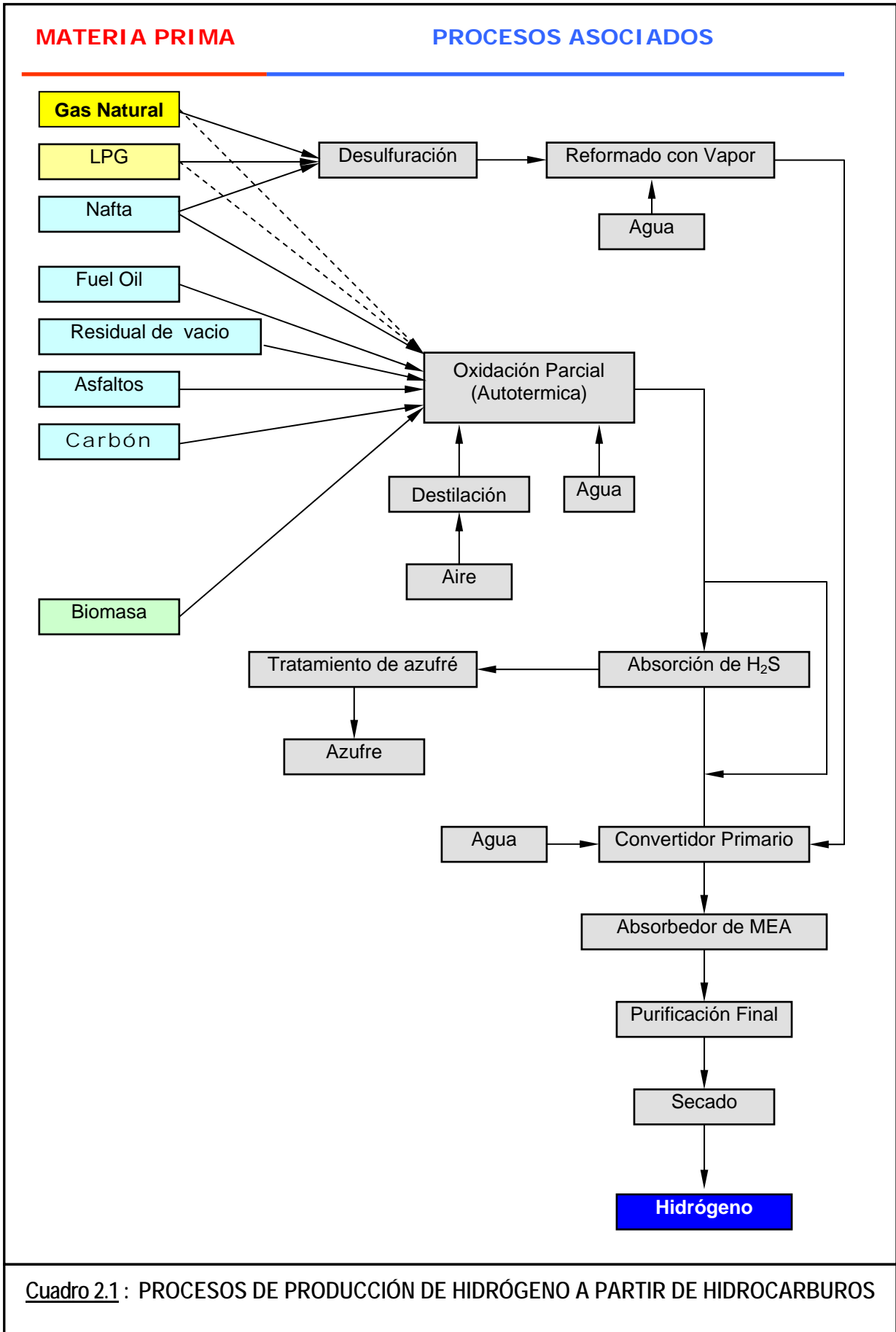
En esta sección se busca conocer las materias primas (fuentes) más atractivas para la generación de hidrógeno, así como realizar un análisis situacional de estas fuentes y su desarrollo en el sector energético nacional.

El hidrógeno es el elemento más abundante y simple del universo, sin embargo en el planeta tierra se le encuentra mayormente asociado a otros elementos y no existe a granel como molécula en la naturaleza, es decir como hidrógeno gaseoso ( $H_2$ ).

Esta por ejemplo en el agua (unido a átomos de oxígeno), en los combustibles fósiles (unido a átomos de carbono) y en general formando parte de los seres vivos (biomasa). Aislarlo requiere la descomposición industrial de estos elementos por medio de aplicación de energía, que puede ser eléctrica, química o térmica.

De esta manera, considerado el consumo de energía adicional, el hidrógeno puede ser producido; mediante métodos químicos, electroquímicos, fotoelectroquímicos y fotobiológicos; en grandes cantidades a partir de fuentes, tales como:

- Combustibles fósiles (carbón, petróleo o gas natural), diferentes intermediarios (productos de refinería, amoníaco metanol),
- Fuentes alternativas (biomasa, biogás y materiales de desecho), ó
- Electrólisis de agua, consistente en liberación de hidrógeno y el oxígeno mediante la utilización de electricidad.



### **2.1.1 HIDRÓGENO A PARTIR DE COMBUSTIBLES FÓSILES**

Los combustibles fósiles, compuesto orgánico constituidos esencialmente por la combinación de átomos de carbono e hidrógeno, representan una de las principales fuentes de producción de hidrógeno en gran escala, su importancia esta resumida al extenso desarrollo y la confiabilidad de la tecnología, considerando los diferentes estados en los que se encuentran (liquido, sólido ó gaseoso), así como por su caracterización.

Los esfuerzos para producir hidrógeno a partir de hidrocarburos, están concentrados en aislar el hidrógeno con seguridad, eficiencia y bajos costos, eliminando cualquier elemento, contaminante, presente en el compuesto original.

Según este criterio el hidrógeno se ha producido del carbón, de la gasolina, del metanol, del gas natural y cualquier hidrocarburo disponible, de acuerdo a las limitaciones tecnológicas existentes.

Actualmente las limitaciones ambientales impuestas, incluso proyecciones medioambientales como el acuerdo de kyoto, dirigen la tendencia a producir hidrógeno de fuentes donde la relación C/H sea mínima, con el fin de minimizar las emisiones ambientales de CO<sub>2</sub>. Esto y la existencia de otros compuestos extraños hacen más ó menos simple y eficiente el proceso, lo cual se refleja en costos.

#### **2.1.1.1 HIDRÓGENO A PARTIR DE HIDROCARBUROS GASEOSOS**

Dentro de los combustibles fósiles los hidrocarburos gaseosos, actualmente, representan la materia prima dominante en la producción de hidrógeno debido a la flexibilidad de procesamiento que permite su carga. Esta caracterización comprende Gas Natural, GLP, y en menor grado al gas de refinería.

**El gas licuado del petróleo (GLP)**; En la práctica, el GLP requiere para su producción procesos de separación ó refino, por lo tanto exigen un costo implícito de producción, elevando su valor comercial y reducen la viabilidad de su uso como materia prima.

Incluidos estos costos, el GLP, aun representando una ínfima cantidad, como alimentación es flexible a todos los procesos asociados a la producción de hidrógeno, principalmente por su estado a condiciones normales y por el mínimo contenido de impurezas que arrastra en su producción. (Cuadro 2.1)

**El gas natural**; Cuyo componente fundamental es el metano  $\text{CH}_4$ , es la mayor fuente de producción mundial de hidrógeno, la menos contaminante y con menor contenido de dióxido de carbono, característica que le permite contribuir a la disminución del efecto invernadero.

Considerando al Gas Natural como fuente, el reformado con vapor de agua representa alrededor de las tres cuartas partes de la producción total de hidrógeno. (Cuadro 2.1)

#### **2.1.1.2 HIDROGENO A PARTIR DE HIDROCARBUROS LÍQUIDOS**

Los hidrocarburos líquidos (naftas, fuel-oil, residuales de vacío o asfaltos) constituyen también una fuente de producción de hidrógeno. La excelencia como materia prima de cada uno de estos derivados, para la producción de hidrógeno, al igual que en el caso de los gases estará sujeta a la mayor relación atómica H/C, al costo de obtención y disponibilidad de su uso.

El proceso de oxidación parcial destaca como el de mayor importancia dentro de la producción de hidrógeno utilizando hidrocarburos líquidos como materia prima. A partir de este proceso se llega a procesar desde cargas livianas como naftas hasta cargas aún más pesadas como residuales, lo cual obligará a introducir ciertas variaciones que difieren, sobre todo, en los diseños y operación del quemador.

Dentro de este conjunto de materia prima, líquida para la producción de hidrógeno, los hidrocarburos líquidos que más destacan y cuya tecnología de procesamiento está bien desarrollada, debido a su menor contenido de contaminantes y mayor relación H/C son las naftas.

### **2.1.1.3 HIDROGENO A PARTIR DEL CARBÓN**

El carbón, como fuente de hidrógeno tendrá una importancia creciente en el futuro, a medida que las reservas de alimentación de hidrocarburos gaseosos y líquidos disminuyan. En la actualidad esta materia prima no puede competir en costos con procesos más modernos.

Los procesos asociados a su uso como materia prima son idénticos al de oxidación parcial de hidrocarburos pesados, con la diferencia de que el carbón se tritura a polvo fino y se mezcla con agua antes de su procesamiento.

### **2.1.2 HIDROGENO A PARTIR DE BIOMASA**

La biomasa de origen vegetal puede ser utilizada directamente en la combustión, generando contaminación atmosférica, emisión de CO<sub>2</sub>, erosión y desertificación si esta proviene de la tala de árboles en caso que no exista una adecuada planificación forestal.



Por otro lado los desechos orgánicos en general pueden ser transformados en combustibles más energéticos mediante fermentación anaeróbica (biogás: 70% CH<sub>4</sub> aprox.) o gasificación posterior y conversión (H<sub>2</sub>).

### 2.1.3 EL AGUA COMO FUENTE DE HIDRÓGENO

Otra tecnología conocida para la producción de hidrógeno, es la electrolisis del agua. La fabricación de hidrógeno electrolítico normalmente está limitada a pequeñas plantas, o bien es realizada en aquellos lugares donde el costo de energía eléctrica es muy bajo.

El proceso consiste en alimentar agua como materia prima a una celda electrolítica por la que se hace circular una corriente eléctrica. En el interior de la celda se produce la disociación de agua con la consecuente generación de hidrógeno y oxígeno en forma separada de acuerdo a la siguiente reacción.



A la salida de las celdas electrolíticas, el flujo gaseoso de hidrógeno sale a la presión de 1 psi, su composición es de 99.7% H<sub>2</sub> y 03% O<sub>2</sub>

El flujo gaseoso pasa a la etapa de remoción de O<sub>2</sub> mediante un calentamiento previo en un intercambiador de calor y luego en un horno pasando posteriormente a través de un lecho catalítico en donde se retira el oxígeno totalmente. Parte del calor con que sale el flujo de H<sub>2</sub>, es utilizado en el intercambiador de calor mencionado anteriormente, obteniéndose hidrógeno con una pureza del 100%.

El voltaje requerido para separar el hidrógeno del oxígeno a 25°C y 1 atm. es de 1.24 V, el que puede ser reducido al manipular las condiciones de operación. De acuerdo a esto, la mínima cantidad de energía eléctrica necesaria para

hidrolizar 1 mol de agua es de 65.3 Kwh. por lo que producir 1m<sup>3</sup> de Hidrógeno requiere aproximadamente de 4.8 Kwh.

El principal cuidado que debe tenerse en este proceso dado el gasto energético que conlleva, es de carácter económico y guarda relación con la elección de un adecuado tipo de celda, de modo de evitar grandes costos en mantenimiento.

La electrolisis es una técnica que se debe desarrollar más para que sea fiable y competitiva.

## **2.2 POTENCIALES FUENTES DE HIDRÓGENO EN EL PERÚ**

En el Perú, de las fuentes existentes para la obtención de hidrógeno, el Gas Natural esta llamado a constituirse como protagonista principal, pensando inicialmente, en el desarrollo tecnológico industria.

### **2.2.1 GAS NATURAL**

El Perú a partir de nuevos descubrimientos de reservas de Gas Natural, cuenta con importantes ventajas debido a la rescatable disponibilidad y bajos costos atribuidos a su uso. De este modo, el uso del gas natural como fuente de energía y materia prima petroquímica se constituye como la solución idónea al cambio climático que padece nuestro planeta y la única energía que puede hacer compatible el progreso económico e industrial con la preservación del medio ambiente.

La producción nacional obedece a las reservas de gas natural y líquidos del gas natural de los yacimientos de la selva sur y yacimiento aguaytía mientras que en el noroeste se trata como gas asociado.

La principal reserva de gas natural con la que cuenta el Perú es la proveniente de los campos de Camisea en los yacimientos gasíferos: San Martín y Cashiriari; cuyas reservas de gas natural se estiman en 8.7 TCF (8.7 x 10<sup>6</sup> MMCF) a esto se suma la segunda etapa del proyecto Camisea, reservas del yacimiento Pagoreni (Lote 56), estimando un total de 11.110 TCF (11.11 x 10<sup>6</sup> MMCF) reconociendo a la zona Selva Sur como la principal fuente de Gas Natural del país.

El cuadro 2.2 muestra la distribución de las reservas por zona geográfica, según refiere el Ministerio de Energía y Minas, en su último informe anual de reservas (actualizado al 31 de diciembre del 2004); no se estima una alejada diferencia con las actuales, aunque si existirá un reordenamiento futuro de reservas, por la participación de BPZ en el lote Z-1 (costa norte del país).

El Lote Z-1, según estimaciones hechas por la misma compañía PBZ, tiene reservas de gas por 133 billones de pies cúbicos y sus reservas probables son de 805 billones; lo que en cifras suman un aproximado cercano a 1TCF<sup>1</sup>.

Cuadro 2.2

RESERVAS DE GN POR ZONA GEOGRÁFICA - PERÚ

Reservas		Probadas Desarrolladas	Total Probadas	Probadas + Probables	Probadas + Probables + Posibles
<b>Gas Natural</b>					
Costa *	TCF	0,189	0,200	0,871	1,522
Zócalo *	TCF	1,135	0,179	0,510	3,774
Selva **	TCF	3,097	11,110	14,244	17,755
No Operadas	TCF			1,030	6,772
Total	TCF	4,421	11,489	16,655	29,823

Fuente: Ministerio de Energía y Minas

\* Reservas correspondientes a la costa norte

\*\* Reservas correspondientes a la zona de Selva Sur

<sup>1</sup> Publicado en el diario peruano "La Republica" 27/10/2005

Actualmente la producción promedio diario sin contar la inyectada al reservorio se encuentra en 243.09 MMPCD promedio, la distribución en campo para este último año (2006) está representada en el cuadro 2.3 – ANEXO II, estos valores fueron tomados de la información que exhibe el Ministerio de Energía y Minas en su página web dentro de sus estadísticas mensuales.

De esta distribución la producción de selva sur abastece de Gas Natural a la ciudad de Lima a través de una red de ductos que, dentro de la ciudad, parten del Cyti Gate. El transporte se inicia en Las Malvinas, en el departamento del Cuzco, cruzando los departamentos de Ayacucho, Huancavelica, Ica y Lima.

De otro lado el Gas Natural, de por sí, representa una transformación en la matriz energética del Perú al introducir el gas como combustible en la zona de mayor densidad de consumo industrial y domiciliario.

Los principales beneficios ambientales del su uso como materia prima están relacionados a la mejora de los índices de calidad de aire dentro del área de influencia de su procesamiento, a través de la reducción de gases, tales como el Monóxido de Carbono (CO), Óxidos de Nitrógeno (NOx), Dióxido de Azufre (SO<sub>2</sub>), Hidrocarburos (HC) y Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>).

### **2.2.2 OTRAS FUENTES DE HIDRÓGENO EN EL PERÚ**

Perú se incluye dentro de los países deficitarios de **Hidrocarburos Líquidos**, representando aproximadamente el 1% de las reservas actuales en Sudamérica a diferencia de Venezuela que con un 77% que se sitúa como el primer productor de hidrocarburos en Sudamérica seguido por Brasil con un 11%, esta información y el actual escenario de declinación natural de los campos de producción en el país, muestran las escasas oportunidades que posee el país para el uso de hidrocarburos líquidos como materia prima en la producción de hidrógeno, así como para revertir su actual situación de

importador de petróleo crudo. De otro lado la inclinación de la demanda hacia el consumo del diesel, logra un excedente de la producción de naftas lo cual podría ser tomada como materia prima, fuente de hidrogeno, pero debido a su elevado precio y mercado comercial hacen inviable este proposito.

En el Perú se usa la administración de **La Biomasa** y de los procesos asociados, sólo artesanalmente, destinándose principalmente, para la obtención de carbón de leña en la costa norte y en la amazonía, a fin de obtener energía por conversión térmica. Otro proceso asociado a la biomasa en el Perú fermentación es la fermentación anaeróbica, proceso en desarrollo, principalmente para producir la melaza a partir del la caña de azúcar. De otro lado el proceso que se vincula directamente al uso de la biomasa como fuente de hidrógeno (fermentación anaeróbica) esta aun en fase inicial, alcanzándose cantidades ínfimas.

### **2.3 EVALUACIÓN DEL GAS NATURA COMO POTENCIAL FUENTE DE HIDROGENO EN EL PERU**

Un análisis de la situación energética del Perú evoca a crear un mercado atractivo para el desarrollo del Gas Natural, modificando la actual matriz energética, mediante el aprovechamiento de las fuentes primarias de energía disponibles en el país. De esta manera, situándonos en la proyección estimada en la demanda de derivados de hidrocarburos, la producción nacional de petróleo y la normativa ambiental próximamente aplicable para los destilados medios, debemos proyectar la idea de consumir de manera adecuada lo que tenemos en abundancia, evaluando la manera de disminuir los costos de procesamiento y revertir la balanza comercial de hidrocarburos, en forma progresiva. En este sentido resulta conveniente la utilización del gas natural (metano), el cual muestra una creciente pero moderada demanda industrial, además de una importante promoción a su distribución en los diferentes sectores económicos.

En la actualidad se viene explotando el lote 88 (contando también con reservas por explotar en el lote 56), un descubrimiento de grandes reservas de gas natural condensado en la selva sur, cuya explotación esta sujeta a la demanda debido a que la producción excede los requerimientos del mercado nacional.

La costa norte del país, si bien en cierto no presenta las dimensiones de reservas que Camisea, cuenta con una producción elevada de gas natural asociado, el cual esta limitada a su demanda actual, debido a que cuenta como mercado definido, únicamente, la generación eléctrica.

De otro lado, el Perú se constituye como un país deficitario de hidrocarburos, aun tratándose de revertir la balanza comercial de hidrocarburos con la explotación de camisea, el aumento en la demanda de destilados medios como el diesel y la reducción de la demanda de hidrocarburos pesados se refleja en la balanza comercial con la importación de crudos mas livianos y diesel 2, los cuales representaron el 82% y 13% respectivamente en el ultimo año.

Esto ultimo junto a la producción de petróleo crudo, cada vez, mas pesado de los campos del país, relaciona directamente la potencial fuente de Hidrógeno en el Perú (Gas Natural), con las plantas de procesamiento de Hidrocarburos dentro del esquema actual de la matriz energética nacional.

Las zonas que se identifican dentro de la influencia del Gas Natural como potencial fuente de producción de hidrógeno, por ubicación de reservas, puntos de distribución y potenciales consumidores directamente interrelacionados a la matriz energética nacional son: La ciudad de Talara (Refinería Talara) – Costa Norte y La ciudad de Lima (Refinería Conchan) – Camisea. (grafico 2.1)

Hay que resaltar, también, que el gas natural es la alimentación más común de las plantas de hidrógeno, puesto que cumple todos los requisitos para la alimentación del reformador, y es bajo en costo. Un gas natural típico de tubería contiene sobre 90 por ciento C<sub>1</sub> e hidrocarburos más pesados como

C<sub>2</sub>, con solamente un pequeño porcentaje de C<sub>3</sub> y, puede contener rastros del CO<sub>2</sub>, con cantidades a menudo significativas de N<sub>2</sub>.

GRAFICO 2.1



### 2.3.1 ZONIFICACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

El gas natural usado como fuente de hidrogeno, esta relacionado directamente a dos zonas de producción, cuyas características, si bien es cierto son similares, no resultan iguales, en este sentido y siguiendo los lineamientos de su desarrollo podemos detallar dichas zonas, así como sus influencia.

#### Fuente de Hidrógeno:

**Reservas y producción de Gas Natural de la costa norte del país y zócalo,** cuenta con uno de los principales puertos de carga de hidrocarburos líquidos, una planta de procesamiento de hidrocarburos y es una zona petrolera por excelencia; por lo que se considera como uno de los ejes de comercialización de hidrocarburos líquidos del país. (ZONA 1: COSTA NORTE)

Las características del Gas Natural de esta zona son:

<u>COMPOSICIÓN</u>	<u>%MOL</u>
N <sub>2</sub>	0.25
CO <sub>2</sub>	0.41
Metano	92.35
Etano	4.53
Propano	1.93
	0.23
n-butano	0.22
	0.05
n-butano	0.02
C <sub>6</sub> +	0.02
BTU/CF Content	1082.35
Gravedad especifica	0.6080

Los volúmenes de reservas Vs el consumo actual son:

COSTA NORTE (Zona de influencia REFINERÍA TALARA)	RESERVAS PROBADAS	PRODUCCIÓN TOTAL	PRODUCCIÓN CONSUMIDA
	3.79 x 10 <sup>5</sup> MMPCD	65.61 MMPCD	24.45 MMPCD



### Fuente de Hidrógeno:

**Reservas y producción de Gas Natural de selva sur del país** (mayor volumen de reservas del Perú), abastecimiento por la red de distribución de Gas Natural a Lima y Callao., zona altamente industrializada que posee significativas ventajas por el mercado de comercialización de combustibles líquidos, umbral energético de nuestro país.

La composición del Gas Natural seco distribuido en la red de distribución de Lima y callao, proveniente del City Gate, (Gas Natural Camisea) son:

<u>COMPOSICIÓN</u>	<u>%MOL</u>
N <sub>2</sub>	0.7586
CO <sub>2</sub>	0.2444
Metano	88.4325
Etano	10.4573
Propano	0.1064
i-butano	0.0000
n-butano	0.0002
i-pentano	0.0000
n-pentano	0.0000
C <sub>6</sub> +	0.0006
BTU/CF Content	1083.59
Gravedad específica	0.6124

Los volúmenes de Reservas Vs el consumo Actual son:

ZELVA SUR (Zona de influencia REFINERÍA CONCHAN)	RESERVAS PROBADAS	PRODUCCIÓN TOTAL	PRODUCCIÓN CONSUMIDA
	11.11 x 10 <sup>6</sup> MMPCD	528.09 MMPCD	149.37 MMPCD

## CAPÍTULO III

### Tecnología del Proceso

#### 3.1 PROCESOS INDUSTRIALES EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

La importancia del hidrógeno en la industria química esta marcada por su aplicación como intermedio en procesos petroquímicos: en la síntesis del amoníaco, gas de síntesis, peroxido de hidrógeno (agua oxigenada) y en otros sectores como la electrónica.

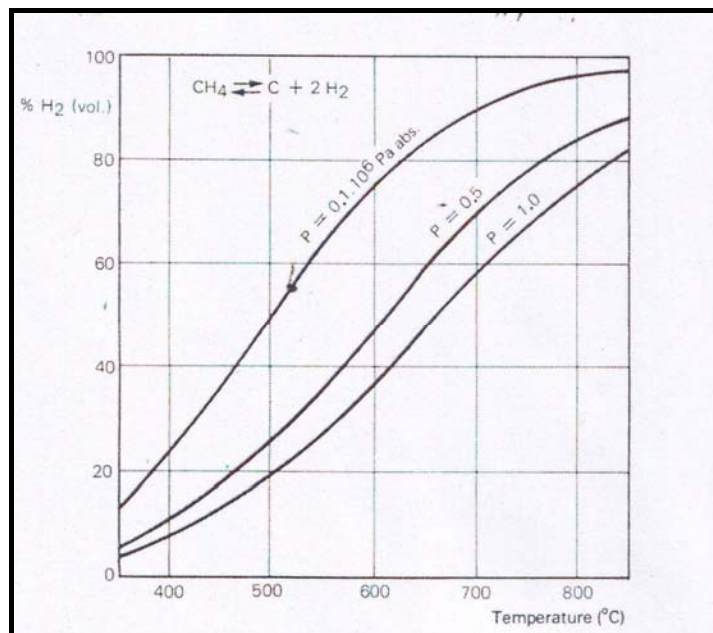
En la industria petrolera, el hidrógeno se a ha producido históricamente en reformado catalítico, como subproducto de la producción de los compuestos aromáticos de alto octanaje usados en la gasolina. En la actualidad la tendencia al consumo de combustibles más livianos y de mayor calidad medioambiental ha obligado a las refinerías a maximizar la producción de hidrógeno dentro de sus esquemas de refinación e incluir sus usos en el hidrotratamiento de sus productos.

Esto promueve el estudio en detalle de los procesos posibles de producción de hidrógeno según el actual esquema energético nacional, en el cual los más comunes son los descritos a nivel de formulación en el capítulo anterior, y que a continuación describiremos ya que conforman las distintas alternativas de diseño.

En principio, los proceso de producción de hidrógeno, son aquellos que selectivamente aíslan el hidrógeno del gas de síntesis, una mezcla de óxidos de carbón, gases inertes e hidrógeno. El principio utilizado, industrialmente, es la descomposición térmica de los hidrocarburos; esta reacciones se desarrollan a altas temperaturas tal como muestra la gráfica 3.1

Gráfica 3.1

EQUILIBRIO DE LA DESCOMPOSICIÓN DEL METANO



De otro lado, la descomposición térmica forma parte de uno conjunto de reacciones dentro de un proceso controlado de producción industrial de hidrógeno; de los cuales: los procesos de oxidación Parcial y Reformado por Vapor (Steam Reforming), son los más desarrollados comercialmente.

### 3.1.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN PARCIAL

A pesar de que estos procesos pueden funcionar perfectamente con gas natural, gas de refinería u otras mezclas de gases hidrocarbonados su principal ventaja es que pueden producir hidrógeno a partir de hidrocarburos líquidos como gas oil, diesel, residuales y asfaltos. Los procesos de oxidación parcial son generalmente térmicos y utilizan quemadores (Texaco, Shell), siendo: el proceso de generación de gas Texaco (TSGGP) y el proceso de gasificación Shell, los dos procesos comerciales usados en oxidación parcial; algunos de

estos utilizan masas de contacto, cuyo efecto catalítico esta determinado por los licenciarios del proceso sin embargo las altas temperaturas empleadas y el riesgo de deposición del carbón sobre las masas no favorecen la expansión de esta tecnología.

El proceso de generación de gas de síntesis *Texaco* (TSGGP) fue el primer proceso comercial en 1954 seguido del proceso de gasificación de *Shell* en 1956. Por otro lado el proceso *Lurgi* y *Koppers-Totzek* son usados para la gasificación de carbón pero no están extensamente desarrollados para la oxidación parcial de cargas liquidas de hidrocarburos.

Estos procesos emplean la combustión parcial no catalítica de la alimentación del hidrocarburo con oxígeno en presencia de vapor en una cámara de combustión con temperaturas que oscilan entre los 1250 y 1500 °C (2200-2750 °F) y presiones de 25 a 80 bar (350-1150 psig). La reacción global es exotérmica así que por encima de todo es un proceso que genera calor. La composición gaseosa del producto depende de la proporción C/H alimentada y del vapor empleado.

El proceso de oxidación parcial viene adquiriendo una creciente importancia ambiental debido a que, estos procesos producen menor contenido de NO<sub>x</sub> o SO<sub>x</sub> sin embargo los procesos resultan costosos ya que para procesar cargas de hidrocarburos pesados se requiere de un tratamiento posterior del gas de síntesis a fin de remover el carbón y los gases ácidos. Por otro lado los costos operativos también se elevan debido a los requerimientos de presiones altas y mayor pureza del oxígeno en la alimentación.

En el Cuadro 3.1 se muestra la composición típica del gas de síntesis, a partir de varias cargas, utilizando el proceso de Oxidación Parcial.

Cuadro 3.1

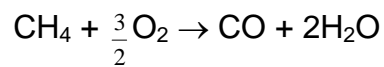
## COMPOSICIÓN DEL GAS DE SÍNTESIS POR OXIDACIÓN PARCIAL A PARTIR DE VARIAS CARGAS

<i>Tipo de Carga</i>	<i>Natural gas</i>	<i>64° API Nafta</i>	<i>9.6° API fuel oil</i>	<i>4.3° API Vac.Resid</i>	<i>H-oil Btms</i>	<i>0° API Asfalto</i>
<b>Composición (wt. %)</b>						
Carbón	73.40	83.80	87.20	83.80	84.33	84.60
Hidrógeno	22.76	16.20	9.90	9.65	8.89	8.91
Nitrógeno	3.08	-	0.70	0.31	1.12	0.68
Azufre	-	-	1.40	6.20	5.56	4.90
Oxígeno	0.76	-	0.80	-	-	0.78
Ceniza	-	-	-	0.04	0.10	0.13
Proporción C/H <sub>2</sub> (wt / wt)	3.22	5.17	8.82	8.68	9.49	9.50
<b>Composición del gas producido (mol %)</b>						
Monóxido de carbono	35.0	45.3	48.5	48.3	51.2	49.3
Hidrógeno	61.1	51.2	45.9	44.2	41.4	42.1
Dióxido de Carbono	2.6	2.7	4.6	5.2	5.3	6.5
Metano	0.3	0.7	0.2	0.6	0.3	0.4
Nitrogeno + Argon	1.0	0.1	0.7	0.2	0.4	0.4
Sulfuro de Hidrógeno (H <sub>2</sub> S)	-	-	0.1	1.4	1.3	1.2
Sulfuro de carbon (COS)	-	-	-	0.1	0.1	0.1
<b>Composición específica del oxígeno, [Nm<sup>3</sup>(O<sub>2</sub>)/MNm<sup>3</sup>(H<sub>2</sub>+CO)]</b>	<b>255</b>	<b>248</b>	<b>254</b>	<b>265</b>	<b>292</b>	<b>292</b>
<b>Proporción H<sub>2</sub>/CO (mol/mol)</b>	<b>1.75</b>	<b>1.13</b>	<b>0.95</b>	<b>0.92</b>	<b>0.81</b>	<b>0.84</b>

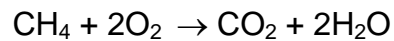
Fuente: Harold Gunardson - INDUSTRIAL GASES PETROCHEMICAL PROCESSING

### 3.1.1.1 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DE LA OXIDACIÓN PARCIAL

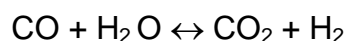
Las reacciones que ocurren en la oxidación parcial de hidrocarburos, de peso molecular elevado, son extremadamente complejas, sin embargo el craqueo térmico a altas temperaturas en el reactor eventualmente produce fragmentos de hidrocarburos de bajo peso molecular. Estos fragmentos reaccionan con oxígeno puro de acuerdo con la siguiente reacción:



Además, muchos de los fragmentos de hidrocarburos son completamente oxidados a dióxido de carbono y agua de acuerdo a la siguiente reacción.



La reacción reversible de conversión agua-gas (convertidor primario) esta ocurriendo simultáneamente, como siempre el oxígeno es menor que el estequiométrico para prevenir la oxidación completa a dióxido de carbono. Típicamente el contenido de dióxido de carbono en los efluentes del reactor es al rededor del 2 % en volumen.

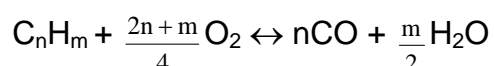


La oxidación completa a dióxido de carbono y agua, y la reacción de conversión agua-gas (convertidor primario) son ambas altamente exotérmicas; en el caso de cargas de hidrocarburos pesados, un moderador de temperatura como vapor o dióxido de carbono debe ser usado para controlar la temperatura y ajustar la relación H/CO del producto, lo cual no es necesario para cargas de Gas Natural.

Los principales efluentes del reactor son hidrógeno y monóxido de carbono aunque también se encuentra dióxido de carbono, vapor y pequeñas cantidades de argon y nitrógeno, las cuales entran al sistema junto a las cargas

de oxígeno. Si la alimentación de hidrocarburos contiene azufre, aparecerán también en la composición de los productos sulfuro de hidrógeno y sulfuro de carbono. De otro lado, debido a que los reactores operan a altas temperaturas, en una altamente reducida atmósfera, no se produce  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$ .

En el caso de hidrocarburos pesados o fragmentos de mayor peso molecular la reacción puede interpretarse de la siguiente manera:



Las principales reacciones se muestran en el cuadro 3.2 junto a sus correspondientes entalpías y entropías.

Cuadro 3.2  
Entalpía y Entropía de las Reacciones Asociadas a la Oxidación Parcial

Reacción	$\Delta H^{\circ}_{298}$ (kJ/mol)	$\Delta S^{\circ}_{298}$ (u.e.)
1. $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ .....	206.225	214.83
2. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ .....	-41.178	42.42
3. $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ .....	165.047	172.41
Reacción (1 + 2)		
4. $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C}_{(g)} + 2\text{H}_2$ .....	74.874	75.01
5. $2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ .....	-172.528	-176.54
Reacción (4 + 2 - 1)		
6. $\text{C}_{(g)} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ .....	131.350	134.10
Reacción (1 - 4)		
7. $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ .....	247.402	257.25
8. $\text{CH}_4 + \frac{3}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$ .....	-519.515	81.62

Fuente: Harold Gunardson - INDUSTRIAL GASES PETROCHEMICAL PROCESSING

### 3.1.1.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

El reactor de oxidación es una cámara de presión de refractario alineado, el cual contiene un quemador diseñado especialmente en el tope. La alimentación de oxígeno y vapor entra al reactor, pasando a través del quemador, de arriba hacia abajo y el gas de síntesis primario que abandona el reactor por los fondos es rápidamente enfriado para continuar con el proceso.

En general el proceso esquema del proceso de Oxidación Parcial comprende:

- Un quemador, en el cual el oxígeno y el vapor precalentado son inyectados con el hidrocarburo.
- Una sección de recuperación de calor, donde se recupera el calor, contenido en los gases de salida del reactor, por contacto directo o en un reboiler.
- Una sección de remoción de carbón restante, por lavado o filtración.

En proceso Texaco, si el producto deseado es hidrógeno, el gas de síntesis primario que abandona el reactor es enfriado mediante un sistema directo de enfriamiento con agua, donde se produce, insitu, el vapor necesario para la posterior reacción de conversión.

El gas de síntesis primario que deja el reactor, a alta temperatura, es inyectado dentro de un baño de agua para ser enfriado; el gas es refrigerado por vaporización de agua, de este modo se satura el gas con vapor.

El gas de síntesis es lavado con agua para remover carbón. El agua conteniendo carbón acuoso de los fondos debido al lavado del hollín es luego reciclado al reactor. Si las cenizas contenidas en la alimentación no son muy altas, todo el carbón formado puede ser reciclado para extinción. Finalmente el gas de síntesis libre de hollín sale por el tope del absorbedor hacia los subsiguientes procesos.



Si el hollín reciclado en la alimentación es muy espesa se debe bombear a baja temperatura, aunque también es usada nafta para extraer el carbón de la mezcla acuosa. La nafta es usada como alimentación al decantador para facilitar la separación en hidrocarburo y agua. La mezcla de alimentación al decantador es entonces usado para extraer el hollín de la solución como una mezcla carbón-nafta, el cual es enviado a un despojador para recuperar las gasolinas, aunque cuando la mezcla oleosa es pequeña, parte es enviada directamente como alimentación al reactor.

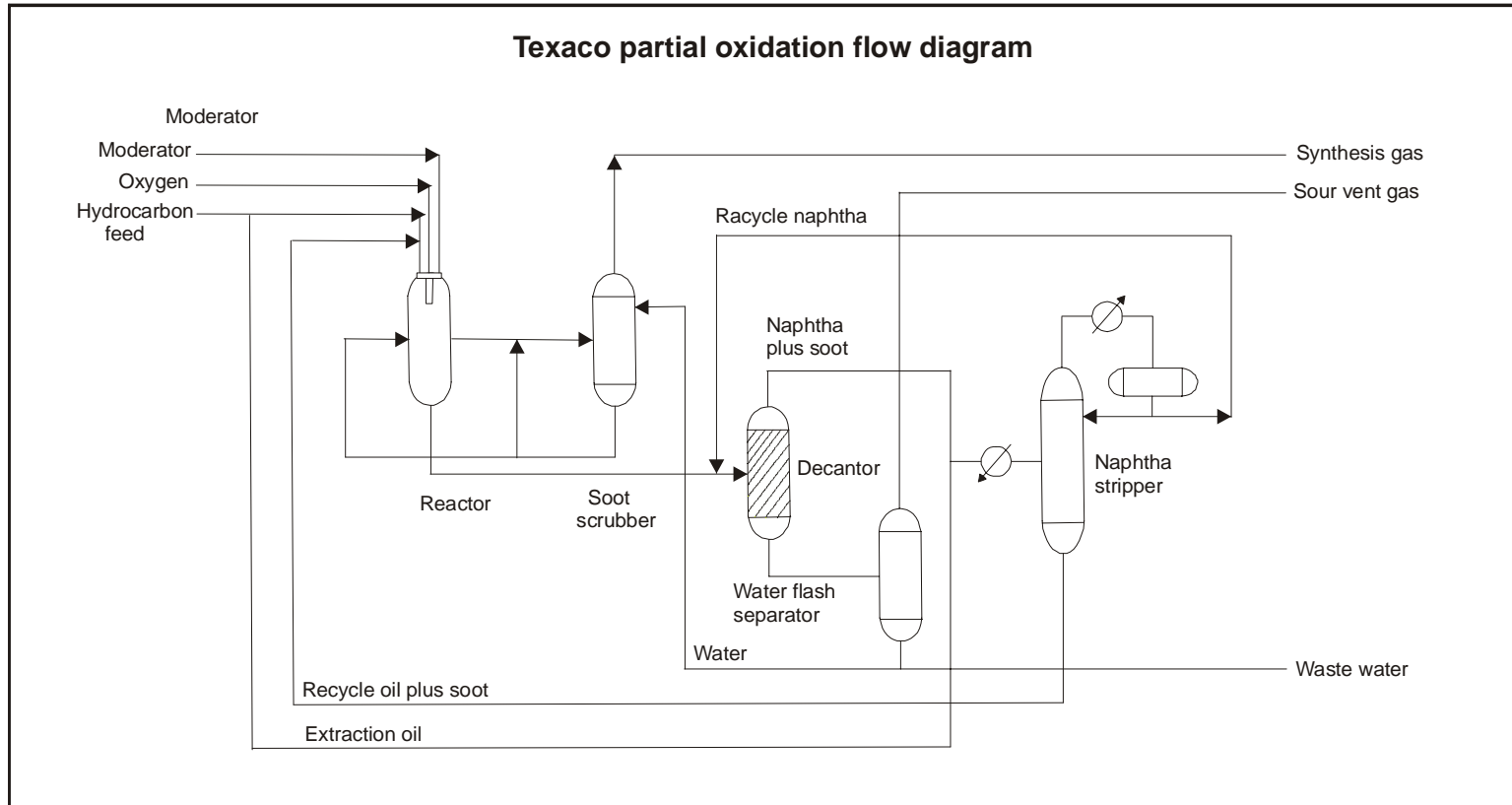
Después de que el gas de síntesis primario se refresca, se encamina a un reactor de conversión de alta temperatura, de este modo se optimiza el cociente  $H_2/CO$ , para luego ingresar a un sistema de absorción de gases ácidos donde se elimina el  $H_2S$  y  $CO_2$ .

Un diagrama de flujo describiendo un esquema general, del proceso Texaco, se muestra en la gráfica 3.2; en el cual, la característica particular del proceso se encuentra en la recuperación del carbón obtenido de lavado con agua (lodo), por extracción con nafta.

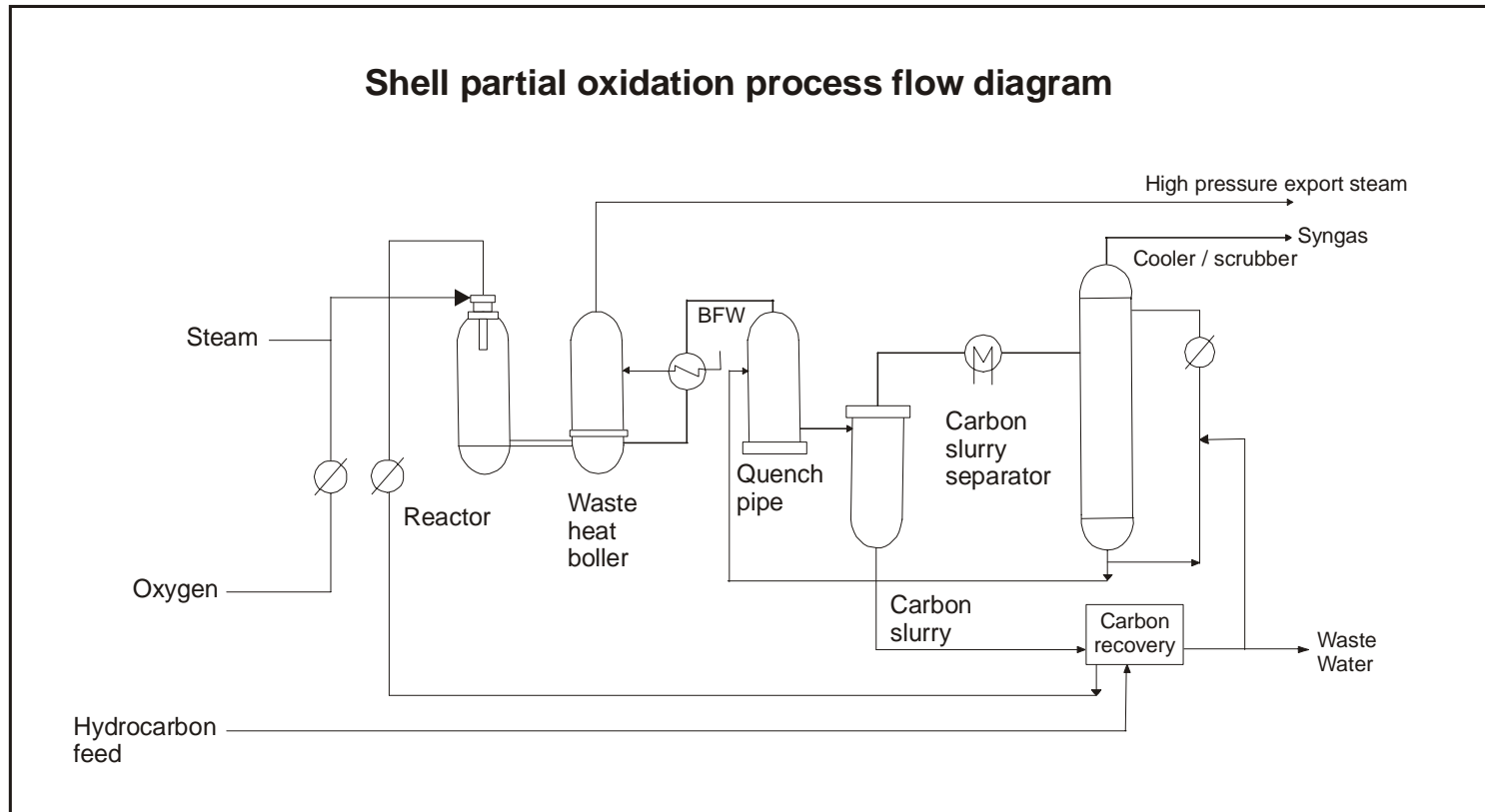
En el caso de la gráfica 3.3 se describe, de modo comparativo, el proceso de gasificación Shell, donde la extracción del carbón contenido en el lodo, es homogenizada con la alimentación y directamente enviada al reactor de oxidación parcial.

La hornilla de oxígeno es una parte crítica de este sistema, el componente principal es un tubo central, para el flujo de oxígeno, rodeado por una chaqueta de agua. La chaqueta de agua blinda el tubo de la radiación producida por la combustión de oxígeno y del metano. En cualquiera de los casos, el tubo de oxígeno y la chaqueta se construyen de aleaciones de alta temperatura. El oxígeno ingresa por el fondo del tubo de oxígeno usando puertos equidistantes del eyector. El número y el tamaño de los puertos se establecen para asegurar una buena mezcla entre el oxígeno y la materia prima durante la combustión.

Gráfica 3.2



Gráfica 3.3



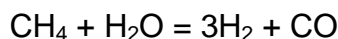
### 3.1.2 REFORMADO CON VAPOR (Steam Reforming)

El reformado catalítico con vapor es utilizado para convertir, alimentaciones de hidrocarburos a gas de síntesis (mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono) por reacción con vapor sobre un catalizador (níquel). Este tipo de procedimiento permite el tratamiento de hidrocarburos saturados en fase gaseosa (metano, etano, gases licuados y nafta).

Las condiciones de operación varían de acuerdo a la naturaleza de la carga y del producto deseado. La pureza del hidrógeno obtenido puede ser tan alta como 99% en volumen, con un contenido de óxidos de carbón de 10 ppm o menos. Las impurezas pueden clasificarse en variables, como el metano y fijas como el gas inerte en la alimentación y nitrógeno. Los primeros catalizadores fueron basados en los metales del grupo de platino (Pt), pero éstos eran solamente convenientes para alimentaciones de hidrocarburos ligeros con bajo contenido de azufre, limitando el desarrollo del proceso. En la actualidad los catalizadores usados son más tolerantes al azufre y pueden ser usados en hidrocarburos un poco más pesados incluyendo la nafta.

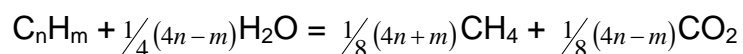
#### 3.1.2.1 CARACTERÍSTICAS DEL QUÍMICAS DEL STEAM REFORMING

En el Steam reforming, los hidrocarburos ligeros tales como metano reaccionan con vapor de agua para formar hidrógeno según la siguiente reacción:



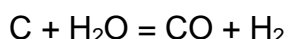
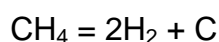
$$\Delta H = 97,400 \text{ Btu/lb} \cdot \text{mol} \quad (227 \text{ KJ/g} \cdot \text{mol})$$

Donde  $\Delta H$  es el calor absorbido en la reacción. La ecuación de la reacción se puede generalizar:



La reacción se realiza típicamente a aproximadamente 1500°F (815°C) sobre un catalizador del níquel ubicados dentro de los tubos del horno de reformado.

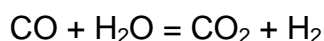
Debido a la temperatura alta, los hidrocarburos también experimentan una serie compleja de reacciones de craqueo, más la reacción del carbón con vapor de agua. Estos se pueden resumir según las siguientes reacciones:



El carbón se produce en el catalizador al mismo tiempo que el hidrocarburo se reforma en hidrógeno y monóxido de carbono, lo cual no sucede en el caso del gas natural u otra carga de hidrocarburos similar, donde predomina el reformado, y el carbón se puede quitar por la reacción con vapor tan rápidamente como se forma. Cuando se utilizan cargas más pesadas, el carbón no se quita lo suficiente rápido y se acumula. El carbón puede también ser formado donde la reacción reforming no contribuye al flujo de calor que ingresa, y se forman puntos caliente.

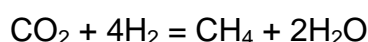
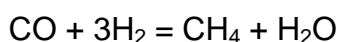
Cuando es inevitable el uso de alimentaciones pesadas se agrega al catalizador, materiales alcalinos, generalmente cierta forma de potasa. Estos promueven la reacción del carbón-vapor y ayudan a conservar el catalizador limpio. El reformador también se diseña para entregar calor de manera uniforme a los tubos del catalizador y evitar de coquizar local en los puntos calientes.

Después del reformado, el CO en el gas de síntesis reacciona con vapor produciendo hidrógeno adicional, en la reacción de conversión agua-gas es la siguiente:



$$\Delta H = 16,500 \text{ btu/lb}^*\text{mol} \text{ (-38.4 KJ/g}^*\text{mol)}$$

Esto deja una mezcla que consiste sobre todo en hidrógeno y dióxido de carbono. Luego el CO<sub>2</sub> es removido según la reacción siguiente para quitar los rastros restantes de los óxidos del carbón:



El cuadro 3.3 muestra las concentraciones de la reacción entre el metano y el vapor de agua a diferentes temperaturas.

**Cuadro 3.3**

Concentraciones en el Equilibrio  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$

(°C)	CH <sub>4</sub> (moles %)	H <sub>2</sub> O (moles %)	CO (moles %)	H <sub>2</sub> (moles %)
427	42.6	42.6	3.7	11.1
527	30.0	30.0	10.0	30.0
627	14.50	14.50	17.5	52.5
727	5.55	5.55	22.2	66.7
827	1.80	1.80	24.1	72.3
927	0.50	0.50	24.5	74.5

Fuente: Harold Gunardson - INDUSTRIAL GASES PETROCHEMICAL PROCESSING -1998

### 3.1.2.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO STEAM REFORMING

La gráfica 3.4 muestra un diagrama de flujo, de una planta de reformado por vapor de gas natural. Las plantas con fabricaciones similares entraron en uso extenso cerca de 1960, cuando el reformado por vapor a alta presión llegó a ser económico. Fueron construidas hasta mediados de los años ochenta, cuando fueron suplantadas generalmente por las plantas usando PSA.

En detalle la descripción de este primer proceso parte de cargas de aprox. 450 lb. / in (31 bar.) de presión, la cuales son precalentadas y purificadas para quitar rastros de azufre y de los halógeno para proteger el catalizador del

reformador. La impureza más común es  $H_2S$ ; esta es quitada por la reacción con  $ZnO$ . El azufre orgánico puede también estar presente; en este caso el hidrógeno reciclado del producto se mezcla con la alimentación y se hace sobre un catalizador de hidrogenación (generalmente cobalto/molibdeno) para convertir el azufre orgánico al  $H_2S$ . Si existe cloruros presentes también se hidrogenan y después se reaccionan con un adsorbente del cloruro.

La alimentación es mezclada con el vapor, precalentada más adelante, y reaccionada sobre catalizador de níquel en los tubos del reformador para producir el gas de síntesis (una mezcla en equilibrio de  $H_2$ ,  $CO$  y  $CO_2$  que luego será tratada para obtener la cantidad optima de hidrógeno).

La relación vapor / carbón es un parámetro dominante, debido a que altos niveles del vapor ayudan la conversión del metano. El metano residual en el gas de síntesis pasará a través de la planta sin cambiar (al mismo tiempo que el nitrógeno en la alimentación). Esto reducirá la pureza del hidrógeno así que es importante asegurar una salida baja en el contenido de metano. Por esta razón son usados altos coeficientes vapor / carbón y altas temperaturas en el reformador; lo cual también se utiliza para prevenir la formación de coque en el catalizador. Las condiciones típicas de salida del reformador para la producción del hidrógeno son  $1500\text{ }^\circ F$  y  $300\text{ lb/in}^2$  ( $815\text{ }^\circ C$  y  $21\text{ bar}$ ).

Mucho del diseño y de la operación de las plantas del hidrógeno implica la protección del catalizador de reforming y los tubos del catalizador. Las temperaturas extremas y la sensibilidad del catalizador tienden a magnificar trastornos pequeños. Las variaciones de menor importancia en la composición de alimentación o las condiciones de funcionamiento pueden tener efectos significativos en la vida del catalizador o del reformador mismo. Esto es particularmente evidente para cambios del peso molecular en el gas de alimentación, o de la distribución pobre del calor a los tubos del catalizador.

El gas de síntesis pasa a través del intercambiador perdiendo calor inútil del reformado, de esta manera el gas se refresca y genera vapor para el uso como

vapor de proceso en el reformador, exportándose el exceso. El gas refrescado [todavía aproximadamente 650°F (345°C)] reacciona sobre un lecho fijo del catalizador de óxido del hierro en el convertidor de alta temperatura, donde la mayor parte del CO reacciona, para luego ser refrescado otra vez y reaccionado sobre una cama del catalizador de cobre–zinc a baja temperatura para convertir el CO adicional. La corriente elemental de hidrógeno se purifica después con una solución conteniendo una base débil para quitar el CO<sub>2</sub>.

El diagrama de flujo en la gráfica 3.4 se basa en el uso de una solución del carbonato del potasio en agua que reacciona con el CO<sub>2</sub>. Otra aplicación similar del proceso es una solución de etanolamina. El CO<sub>2</sub> en el gas reacciona reversiblemente con carbonato del potasio para formar bicarbonato del potasio.

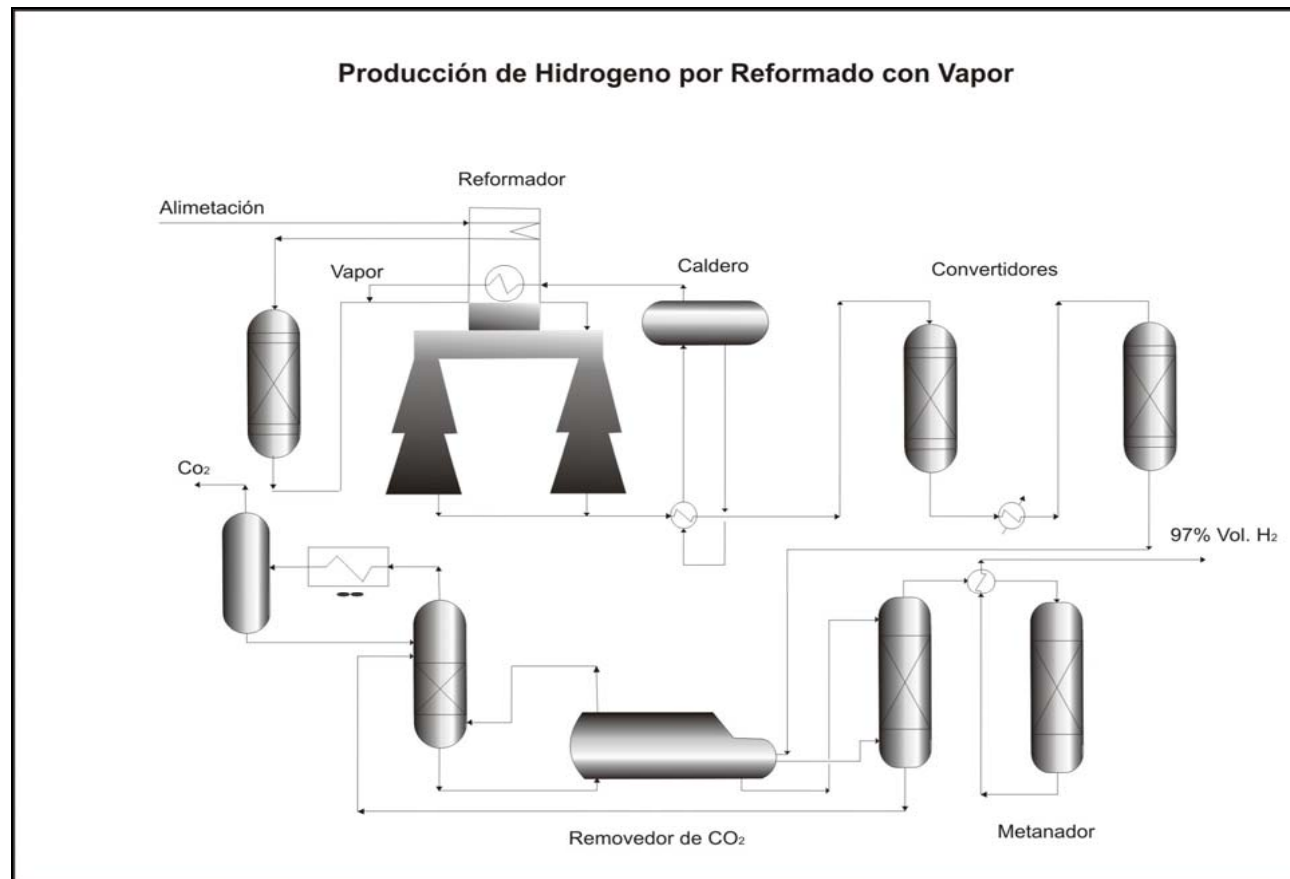
La solución es despresurizada y vapor despojador es usado para liberar el CO<sub>2</sub>, con el calor para el reboiler del regenerador que viene del gas de síntesis caliente. La corriente que sale por la parte superior del regenerador es refrescada condensando el agua. Finalmente el CO<sub>2</sub> está disponible para la recuperación o puede ser expulsado.

El hidrógeno crudo que deja el CO<sub>2</sub> por la sección de retiro todavía contiene aproximadamente 0.5% de CO y 0.1% Vol de CO<sub>2</sub>. Éstos actuarán como venenos del catalizador en la mayoría de los consumos posteriores del hidrógeno, así que deben ser quitados, debajo de los niveles mínimos. Esto es hecho, en algunos casos, por una metanación final, para el cual, al igual que en el reformador se utiliza un lecho fijo compuesto de catalizador de níquel.

La pureza final típica del hidrógeno es de 97Vol., cuyas impurezas restantes consisten principalmente en metano y nitrógeno. El contenido de óxidos de carbón es menos de 50 ppm Vol. Para esto el hidrógeno, como producto, ingresa al metanador a aproximadamente 250 lb/in<sup>2</sup> (17 bar.), y generalmente se debe comprimir antes de uso final en un compresor de intercambio. Procesos más modernos incluyen una unidad de absorción para la eliminación del CO<sub>2</sub>.



Gráfica 3.4



**(Cuadro 3.4)** COMPOSICIÓN DEL GAS DE SÍNTESIS POR STEAM REFORMING A PARTIR DE VARIAS CARGAS

<i>Tipo de Carga</i>	<i>Metano 99.5%</i>	<i>Metano 96%</i>	<i>Propano 98%</i>	<i>Nafta CH<sub>2.10</sub></i>	<i>Nafta CH<sub>2.12</sub></i>	<i>Nafta CH<sub>2.3</sub></i>
Temperatura de salida del horno (°C)	790	820	790	760	685	800
Presión de salida del horno (10 <sup>6</sup> Pa -Abs-)	2.1	3.2	2.1	1.6	3.1	0.3
Moles de vapor / Carbón de alimentación	4	3.5	4	2.4	2	5.7
<b>Composición del gas producido (mole %)</b>						
Hidrógeno	77.45	69.30	73.73	63.70	43.40	74.00
Monóxido de carbono	12.40	9.70	13.30	12.90	6.20	8.90
Dióxido de Carbono	10.05	10.40	12.82	14.70	18.10	17.00
Metano	0.10	10.60	0.15	8.70	32.30	0.10
Vapor en el gas de salida	0.579	0.768	0.660	0.447	0.710	1.04

Fuente: Harold Gunardson - INDUSTRIAL GASES PETROCHEMICAL PROCESSING - 1998

## **Reformado por Vapor con PSA**

El PSA es un proceso cíclico que utiliza lechos de adsorbente sólido para quitar las impurezas del gas. El hidrógeno purificado pasa a través de los lechos de adsorbente con solamente una fracción minúscula absorbida. Los lechos son regenerados por la descompresión, seguida de una purga de baja presión.

Cuando los lechos son despresurizados, una corriente del gas inútil (o “gas de cola”) se produce, consistiendo en las impurezas de la alimentación ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ) más un poco de hidrógeno. Esta corriente se quema en el reformador como combustible. Las condiciones de funcionamiento del reformador en una planta PSA se fijan de modo que el gas de cola proporcione no más que cerca del 85 % del combustible del reformador. Este límite es importante para el buen control de la hornilla porque el gas de cola es más difícil de quemarse que el gas de combustible regular. El alto contenido del  $\text{CO}_2$  puede hacerlo difícil de producir una llama estable.

Como la temperatura de operación del reformador está en aumento, los cambios del equilibrio en el reformado, dan por resultado más hidrógeno y menos metano en la salida del reformador y por lo tanto menos metano en el gas de la cola. Las condiciones de funcionamiento reales se pueden optimizar más al fondo según el costo relativo del combustible para la alimentación y el vapor de exportación.

El organigrama para una planta de hidrógeno PSA típica se demuestra en la gráfica 3.5 al igual que en el proceso de reformado por vapor, la alimentación es purificada y reformada, seguida por la conversión de cambio. Solamente una sola etapa de la conversión de cambio se utiliza, debido a la existencia mínima de  $\text{CO}$  residual no es requerida una segunda etapa. Cualquier  $\text{CO}$  restante en el hidrógeno crudo será quitado y recuperado como combustible del reformador. Después del enfriamiento, el gas se purifica en la unidad de PSA.

La unidad de PSA es más simple de operar que un sistema reformado por vapor, puesto que no tiene ningún equipo que rota o solución que circula. Además, el adsorbente quitará el metano y el nitrógeno, que no se podrían quitar por el proceso reformado por vapor. Las recuperaciones típicas del hidrógeno en una unidad de PSA están en un rango de 80 a 90 % con una pureza de 99.9% en el producto final.

Debido a la pérdida de hidrógeno en el gas de cola del PSA, el reformador y el extremo delantero de una planta de PSA son más grandes que en una planta de reformado por vapor. Una planta de PSA utiliza menos vapor de proceso y no requiere calor para el reboiler; esto deja el vapor adicional disponible para la exportación. El costo de capital para los dos esquemas es generalmente muy similar. El vapor adicional de exportación puede proporcionar una fuerte ventaja para uso general sobre los costos de la planta de PSA además de sus ventajas de pureza y operatividad.

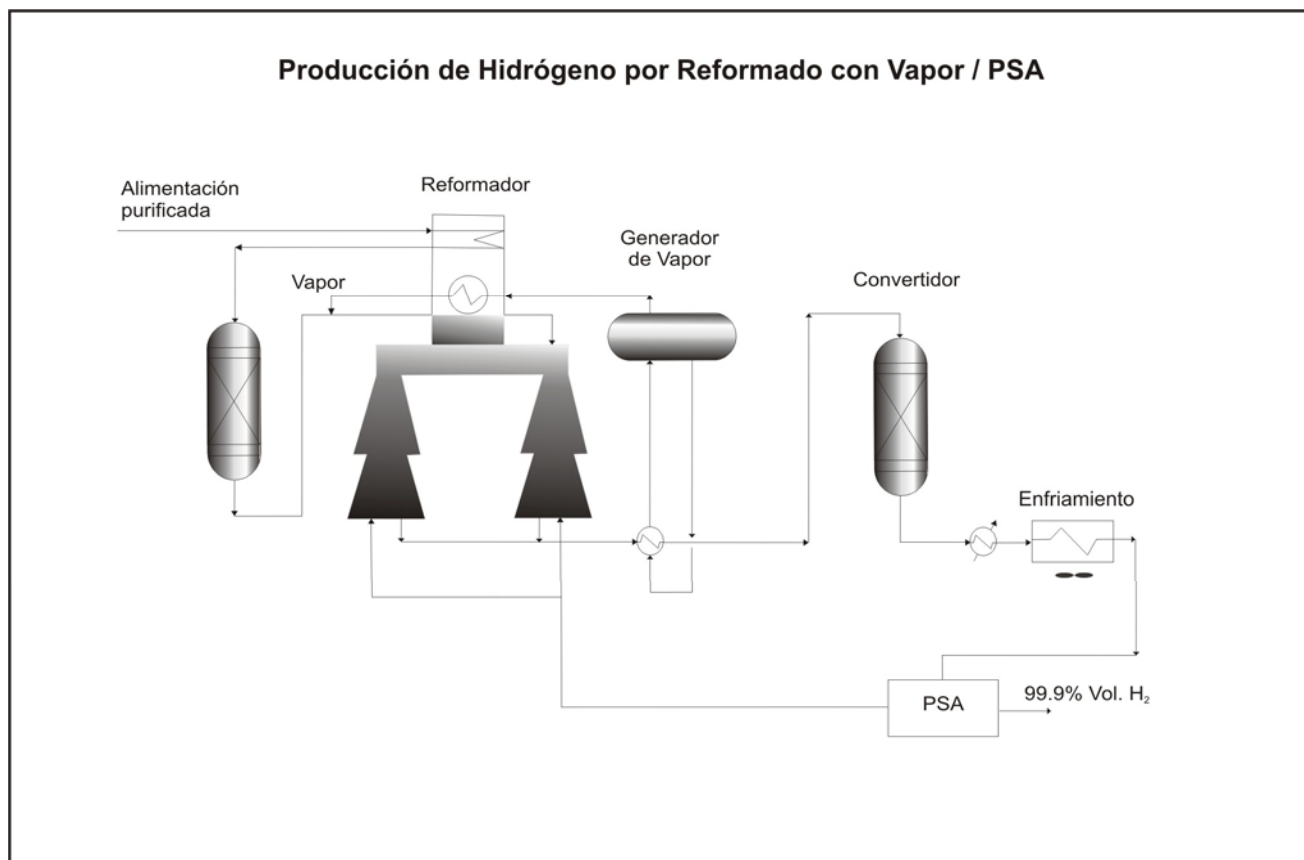
Las ventajas que ofrece el proceso de reformado por vapor con PSA sobre el proceso clásico se ilustran en el cuadro 3.5

**Cuadro 3.5**

**Composición de los productos de los diferentes procesos de Steam Reforming**

	Clasico	PSA
Pureza de Hidrógeno % Vol.	95-97	99-99.99
Metano	2-4 %Vol.	100 ppm Vol.
CO + CO <sub>2</sub> , ppm Vol.	10-50	10-50
Nitrogeno % Vol.	0-2	0.1-1.0

Gráfica 3.5

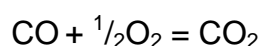
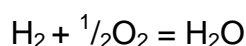
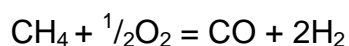
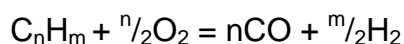


### 3.1.3 PROCESO AUTOTÉRMICO

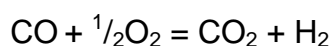
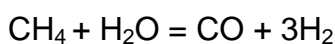
Ciertos procesos (Sociedad Belga de Nitrógeno, TOPSOE, ONIA), combinan las dos técnicas precedentes a fin de compensar, para una combustión con oxígeno, la endotermicidad del tratamiento al vapor. Los gases de salida del quemador son mezclados con vapor de agua y enviados a un reactor conteniendo un catalizador de níquel a 950 °C. Este método necesita el uso de oxígeno para la combustión si es que se desea obtener el hidrógeno puro, pero si se quiere producir un gas destinado a la síntesis del amoníaco, se debe añadir nitrógeno.

#### 3.1.3.1 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DEL PROCESO AUTOTÉRMICO

Las reacciones que ocurren en la zona de la combustión del reactor de reformado autotérmico son:



Las reacciones en la zona de reformado por vapor son las siguientes:



Un catalizador del níquel en soporte de magnesio-alúmina se utiliza en la sección catalítica del lecho fija del reactor. Las reacciones de la formación del carbón son prevenidas de ocurrir en la zona de la combustión, por la selección cuidadosa de las condiciones de operación y mediante la mezcla apropiada de las corrientes de entrada al proceso.

### 3.1.3.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO AUTÉRMICO

La operación de reformado auto-térmico se puede utilizar sin reciclar CO<sub>2</sub> para producir syngas con cocientes de H<sub>2</sub>/CO entre 2.3 a 3.5. Sin embargo, el CO<sub>2</sub> reciclado o importado extiende el rango de composiciones posibles del gas de síntesis para incluir la relación de H<sub>2</sub>/CO hasta sólo 0.8.

Las condiciones de funcionamiento típicas para el proceso de reformado auto-térmico se resumen en el cuadro 3.6. La presión de funcionamiento varía sobre los 20 a 70 bar (275-1000 psig). Presiones menores a 20 bar (275 psig) no son prácticas debido a la tendencia hacia la formación del hollín que no se puede eliminar con la adición del vapor o el diseño de la hornilla a baja presión. La presión de 70 bar (1000 psig) es un máximo teórico basado en limitaciones de los materiales de la construcción. Las unidades en funcionamiento reales operan con corriente de hasta 40 bar (565 psig)

Cuadro 3.6

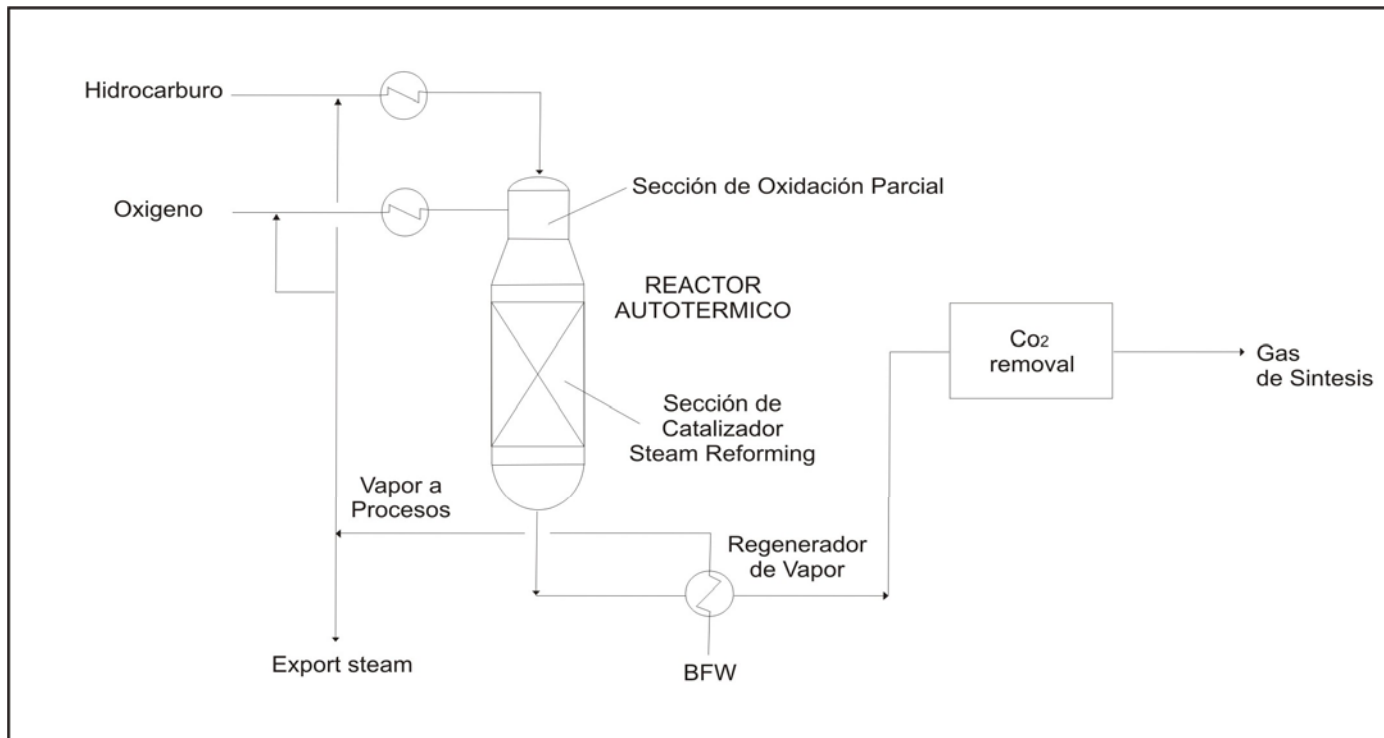
<b>Condiciones de Operación del Reformado Autotérmico</b>	
<b>Cociente de flujo de alimentación</b>	
H <sub>2</sub> O / C (mol/mol)	0.5 – 3.5
CO <sub>2</sub> / C (mol/mol)	0.0 – 2.0
O <sub>2</sub> / C (mol/mol)	0.5 – 0.6
<b>Temperaturas de precalentamiento</b>	
Cargas de Hidrocarburo (°C)	200 - 650
Cargas de Oxígeno (°C)	150 – 600
<b>Temperatura de salida</b>	850 – 1100
<b>Presión de salida</b>	20 - 70

Fuente: Harold Gunardson - INDUSTRIAL GASES PETROCHEMICAL PROCESSING

La gráfica 3.6 muestra un diagrama de flujo típico usado en el proceso de Reformado Autotérmico.

Gráfica 3.6

Diagrama de flujo del Reformador Autotermico





## 3.2 EVALUACIÓN TÉCNICA DEL PROCESO

La calidad del hidrógeno y los costos de su producción dependen sobre todo del método de purificación, lo cual no excluye a la materia prima, ni la severidad del proceso. En relación a este tema, la oxidación parcial incluye un alto costo de capital y en el caso de alimentaciones ligeras, como el gas natural, ha sido substituida generalmente por el reformado por vapor.

Por lo tanto analizar el proceso de reformado, promueve concentrar nuestro interés en cuatro operaciones unitarias relacionada a este proceso:

- Reactor/horno: para la generación de gas de síntesis elemental
- Convertidor primario: para la reacción del CO y  $H_2O_{(v)}$  a  $H_2$  ; si el cociente  $H_2/CO$  necesita ser aumentado o si el hidrógeno es el producto deseado.
- Recuperación de calor y/o generación de vapor
- Separación y purificación del hidrógeno.

### 3.2.1 DISEÑO DEL REFORMADOR

#### **Configuración del Equipo**

El reformador es un reactor químico con numerosos tubos de contacto directo situados en un horno y llenados de catalizador. La conversión del hidrocarburo y del vapor de agua a una mezcla en equilibrio del hidrógeno, óxidos del carbón y del metano residual ocurre dentro de los tubos del catalizador por efecto de la radiación y la convección.

Los diseños para los hornos de reformado con vapor deben ocuparse de los problemas causados por las temperaturas de proceso extremadamente altas. Éstos incluyen la expansión térmica, craqueo y recalentamiento. Las temperaturas altas también significan el uso de aleaciones exóticas; por

ejemplo, un material común del tubo es HP-45, que contiene 25 por ciento de cromo y 35 por ciento de níquel, con el elemento niobium agregado para estabilizar la estructura del átomo.

La expansión del tubo de reformado por temperaturas es aproximadamente 10 in. (250 milímetros) que para un tubo típico sería de 40 ft (12-m). En algunos casos un sistema del contrapeso se utiliza para apoyar el tubo y para asegurarse de que el tubo mantenga una tensión constante y evitar el arqueo.

La combinación de componentes ligeros y de la buena conductividad térmica da lugar a un peligro relativamente bajo de craqueo térmico comparado a hidrocarburos más pesados. Esto significa que altos volúmenes de flujo, típicamente sobre 20000 Btu/h.ft<sup>2</sup> (63000 W/m<sup>2</sup>) pueden ser utilizados. Esto alternadamente requiere que el flujo de calor sea muy uniforme para evitar puntos calientes.

En hornos más grandes, el encendido es a ambos lados del tubo, y se toman medidas para asegurarse de que el flujo de calor sea relativamente uniforme sobre la longitud del tubo. Esto puede ser hecho usando un diseño de pared radiante tal como una unidad de pared de la terraza, o colocando la llama al lado de la pieza más fría del tubo en unidades de abajo encendido.

Varias configuraciones del reformador se han desarrollado para ocuparse de estos factores: Se utilizan los hornos de pared de terraza, side-fire, down-fire, y botton-fire. Estos diseños se resumen como sigue:

***Pared de terraza.*** Foster Wheeler`s desarrollaron el reformador de pared de terraza para manejar altas temperaturas y usar flujos de alta temperatura en el reformado con vapor. Este diseño utiliza un horno cúbico largo, relativamente estrecho en la parte superior, con los tubos en una sola fila al centro de la parte inferior (gráfica 3.7). Las hornillas están situadas en terrazas a lo largo de los lados, y el fuego se dirige hacia arriba de manera inclinada, a través de las paredes alineadas de refractarios. Se utilizan generalmente dos terrazas, el

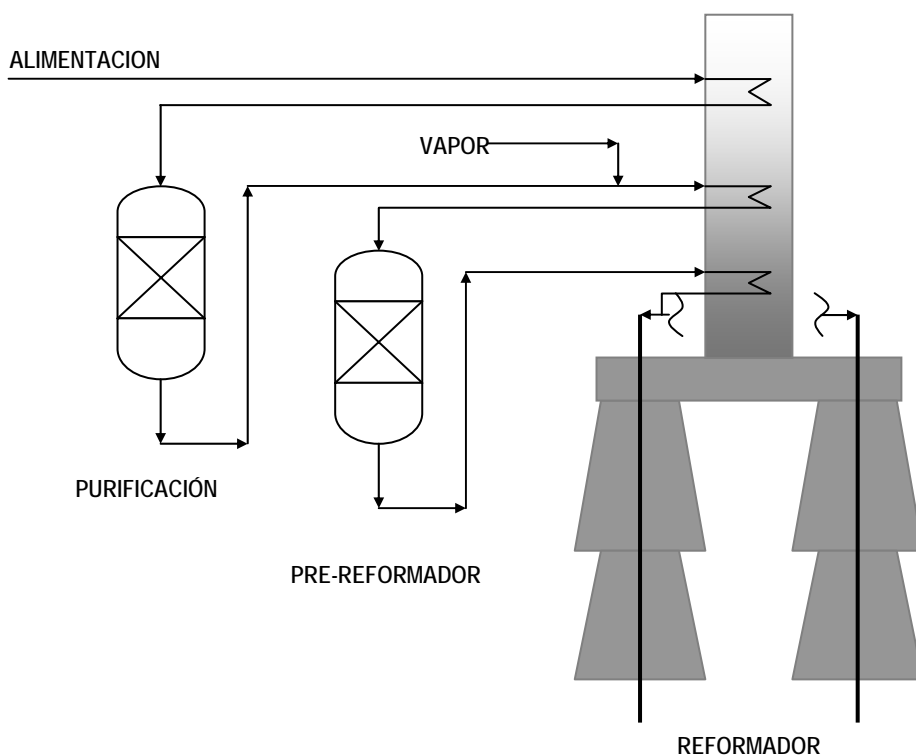
material refractario caliente, entonces irradia calor a los tubos, dando por resultado una distribución muy uniforme y controlada del calor. Esto ayuda a evitar el recalentamiento localizado y la incrustación de carbón.

El flujo del gas de proceso es hacia abajo y el flujo del humo hacia arriba. La sección de la convección está situada sobre la sección radiante. Hornos más grandes utilizan a menudo dos células radiantes localizadas de lado a lado, y compartiendo una sección común de convección.

El arreglo de la corriente aérea ascendente reduce al mínimo la energía requerida para los ventiladores, y el horno se puede diseñar para funcionar en bosquejo natural, sin los ventiladores.

Gráfica 3.7

CONGRÁFICACIÓN DEL HORNO TIPO TERRAZA



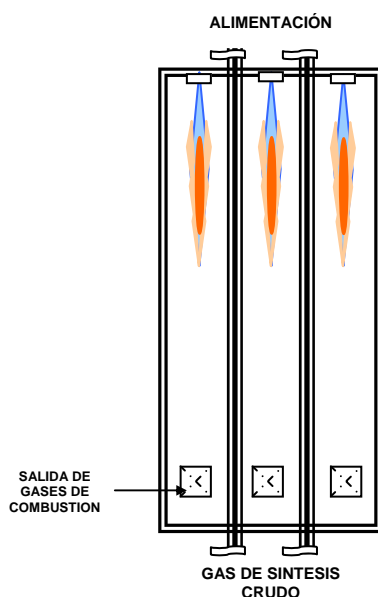
**Side-Fired.** Este diseño es similar al horno de la pared de terraza, con los quemadores situados en múltiples niveles (a menudo seis niveles). Los quemadores especiales se utilizan para dirigir las llamas, detrás, contra las paredes. Es posible conseguir el control adicional al encender un número más grande de hornillas.

**Down-Fired.** Este diseño utiliza las hornillas situadas en el techo del horno, con el encendido hacia abajo (gráfica 3.8). Las filas múltiples de tubos se utilizan, alternándose con filas de hornillas. Las hornillas especiales se utilizan para asegurar el patrón apropiado de la llama. Esto se requiere para conseguir la buena distribución del calor a lo largo de la longitud del tubo. El procesamiento del gas y el flujo del humo son hacia abajo.

Las filas múltiples permiten reducir el costo para unidades extremadamente largas, como se requiere en plantas de metanol o de amoníaco. La sección de la convección está situada en el extremo; esto permite el buen acceso del ventilador y un montaje más estable del ventilador pero aumenta el área de la estructura requerida. Pocas (pero largas) hornillas son requeridas.

Grafico 3.8

REFORMADOR TIPO DOW-FIRED



**Cilíndrico.** Este horno tiene en la forma de un cilindro vertical, con las hornillas situadas en el centro del piso. Los tubos se arreglan en un anillo alrededor de las hornillas. El espaciamiento amplio entre los tubos permite que la radiación sea reflejada de las paredes del horno y alcanza las partes posteriores de los tubos, para proporcionar la buena distribución del calor. El procesamiento del gas y el flujo del humo son ascendentes.

Este diseño se utiliza para unidades más pequeñas, con un límite superior del tamaño de la planta de 5 a 10 millones de SCFD [5500 a 11.000 (N) m<sup>3</sup>/h] de hidrógeno con un solo reformador. Puesto que el extremo caliente de los tubos está en la tapa, los tubos pueden ser anclados en la tapa y ampliarse hacia abajo. Los contrapesos o las suspensiones del resorte usadas en unidades más grandes no son necesarios, reduciendo el costo del horno. Estas unidades son generalmente compradas-prefabricadas. El tamaño por lo tanto es limitado por las restricciones que envían.

### 3.2.2 CARACTERÍSTICAS DE LAS OPERACIONES EN PLANTA

Varias operaciones son características de las plantas de hidrógeno. Estos incluyen el llenado del catalizador en los tubos del reformador, las regulaciones de las temperaturas del metal del tubo, y el mantenimiento de los tubos del catalizador.

**Carga del Catalizador:** El objetivo del llenado de catalizador, es llenar completamente los tubos de 40ft (12-m), sin vacíos y sin fracturar ninguno de los anillos del catalizador. En el pasado, antes de descargar el catalizador en los tubos del reformador se llenaban con agua, luego se descarga el catalizador, lo cual se descontinuó que se comprobara que en el agua atrapada dentro del catalizador, al vaporizarse, en el arranque de operación, fracturaba los anillos.

Tradicionalmente, la descarga ha sido hecha primero descargando el catalizador en tubos de paño conocidos como calcetines, luego estos calcetines son desplazados a través de los tubos, por manipulación de cuerdas; de este modo, el catalizador es descargado, cayendo solamente algunas pulgadas. Esto es un proceso lento, requiere la vibración de los tubos para eliminar vacíos, una cuidadosa medida de la caída de presión de los tubo y el volumen de descarga en cada tubo para asegurar consistencia.

***Medición de la Temperatura en los Tubos del Catalizador:*** A medida que la tecnología de las plantas de hidrógeno ha madurado, las presiones competitivas hacen necesario operar las plantas más cerca de sus límites, incluyendo los límites de temperatura sobre los tubos del catalizador. Para evitar fallas en los tubos, muchas plantas monitorean a diario las temperaturas del metal del tubo, o incluso cada hora. Pirómetros ópticos (incluso infrarrojos) son usados para medir las temperaturas, ya que las termocuplas no resisten condiciones de 1700 a 1800 °F (930 a 980 °C).

Además de medir las temperaturas del metal, es importante identificar variaciones de temperatura que puede indicar problemas del catalizador. La desactivación del catalizador levantara la temperatura del tubo, por lo cual llega a ser necesario mayor consumos de energía para alcanzar la misma conversión.

***Fallas ó Fracturas en los Tubos:*** La vida de los tubos del catalizador depende en gran parte de la condición del catalizador, que alternadamente está en relación al daño por el envenenamiento o la tensión mecánica. El envenenamiento es posible por el azufre o los cloruros, en la materia prima, el vapor de baja calidad o mientras la expansión mecánica al completar un ciclo térmico. Los tubos del metal tienen un coeficiente más alto de expansión térmica que el catalizador. Como al elevar el calor de los tubos expanden y el catalizador coloca una llanura más lejana al tubo. Cuando el tubo se enfría, se contrae y se fractura el catalizador. Después de un número de ciclos, el catalizador puede fracturar, taponando el tubo o formando vacíos.

La fractura se puede agravar al completar un ciclo térmico por la elevada caída de presión en los tubos del catalizador. Un diámetro más pequeño del tubo puede reducir el costo del horno, puesto que los pesos del volumen del catalizador y del tubo se reducen para una entrada determinada de calor. Sin embargo, la caída de presión aumenta en diámetros más pequeños, conduciendo a más tensión en el catalizador. Durante los trastornos del proceso llega a ser más fácil exceder la fuerza del agolpamiento del catalizador, y las fracturas del catalizador.

Mientras que la condición del catalizador se empeora, los puntos calientes pueden convertirse en tubos calientes y el tubo puede romper. Parar el horno, para reparar estos puntos, en los tubos, conduciría a pérdidas en la producción, así como la calefacción adicional / ciclos de enfriamiento. Los tubos individuales se pueden aislar en línea para sellarlos y continuar la operación. Esto es hecho presionando las coletas cerradas con una abrazadera hidráulica mientras que la unidad está funcionando.

Los tubos por si mismos están también sujetos a daños al completar un ciclo térmico. Mientras que los tubos elevan su temperatura, la pieza más caliente de la pared y el exterior del tubo se expande más que la porción interna; conduciendo a altos niveles de tensión. El metal, entonces, se desliza silenciosamente en operación hasta normalizar la tensión. El proceso se invierte cuando el tubo se enfría. Por lo tanto el completar un ciclo continuado puede conducir a las grietas.

### **3.2.3 PURIFICACIÓN DEL HIDRÓGENO**

Como se comentó, al inicio, la pureza del hidrógeno como producto depende de las técnicas de purificación, esto obliga a evaluar una variedad amplia de procesos utilizados comercialmente para la purificación del hidrógeno. Puesto

que las corrientes están disponibles en una variedad de rangos de composición en los flujos y de presiones los métodos de purificación a usar también varían.

Sin embargo en todos los casos, los factores que deben ser considerados al seleccionar un método de purificación son:

- Costo (inversión y funcionamiento)
- Recuperación de Hidrógeno
- Pureza del producto
- Perfil de presión
- Turndow
- Confiabilidad probada

**Wet Scrubbing.** Los sistemas Wet scrubbing, particularmente sistemas de amina o carbonato de potasio, se utilizan para el retiro de gases ácidos tales como  $H_2S$  o  $CO_2$ . La mayoría dependen de la reacción química y se pueden diseñar para una amplia gama de presiones y de capacidades. Todavía se utilizan para quitar parcialmente el  $H_2S$  y el  $CO_2$  en plantas de oxidación parcial.

Los sistemas wet scrubbing quitan solamente los gases ácidos o los hidrocarburos pesados, pero no el metano u otros gases ligeros, por lo tanto hacen que poco inflencie en la pureza del producto. Por lo tanto, los sistemas wet scrubbing son de uso más frecuente, como paso de tratamiento previo o donde un vapor rico en hidrogeno es desulfurizado para el uso como gas de combustible.

**PSA.** La absorción por oscilación de presión ó diferencia de presión, usan lechos de sólidos adsorbentes para separar corrientes impuras de hidrógeno en una corriente de alta presión muy pura del producto y una corriente de baja presión de gas de cola (offgas), que contienen impurezas y parte de hidrógeno. Los lechos son regenerados, despresurizados y purgados perdiéndose parte del hidrógeno (típicamente 10 a 20 por ciento) en el gas de la cola.



El coste del sistema es relativamente indiferente a la capacidad. Esto hace al sistema PSA más económico en capacidades más grandes, mientras que el mantenimiento de la membrana tiende a ser favorecida para plantas más pequeñas. No es generalmente económico diseñar una unidad de PSA para procesar el gas de síntesis de reformado con vapor e hidrógeno del gas de hidrocarburo. Debido a que es causa de problemas con el equilibrio del combustible y los adsorbentes.

**Membranas.** Las unidades de membrana separan los gases aprovechándose de la diferencia en sus índices de difusión a través de las membranas. Los gases que difunden más rápidamente (incluyendo el hidrógeno) se convierten en una corriente húmeda, y están disponibles a presión baja. Los gases más lentos se convierten en una corriente seca y salen de la unidad cerca de la presión de la alimentación.

Las unidades de la membrana no contienen ninguna pieza móvil ni cambian las válvulas y tienen confiabilidad potencialmente muy alta. La amenaza principal son los componentes del gas o de los líquidos (tal como compuestos aromáticos) que atacan las membranas y que las tapan.

Las membranas se fabrican en módulos relativamente pequeños; para una capacidad más grande se agregan más módulos. El costo es por lo tanto virtualmente lineal con la capacidad, haciéndolos más competitivos en capacidades más bajas.

**Separación criogénica.** Las unidades criogénicas de la separación funcionan enfriando el gas y condensando parte o toda la corriente del gas. Dependiendo de la pureza requerida del producto, la separación puede estar por destellar simple o por la destilación. Las unidades criogénicas tienden a más costosas que otros procesos, especialmente en tamaños más pequeños. Esto se debe en parte al tratamiento previo requerido por la alimentación para quitar los compuestos que congelarían, por ejemplo el agua o el CO<sub>2</sub>.

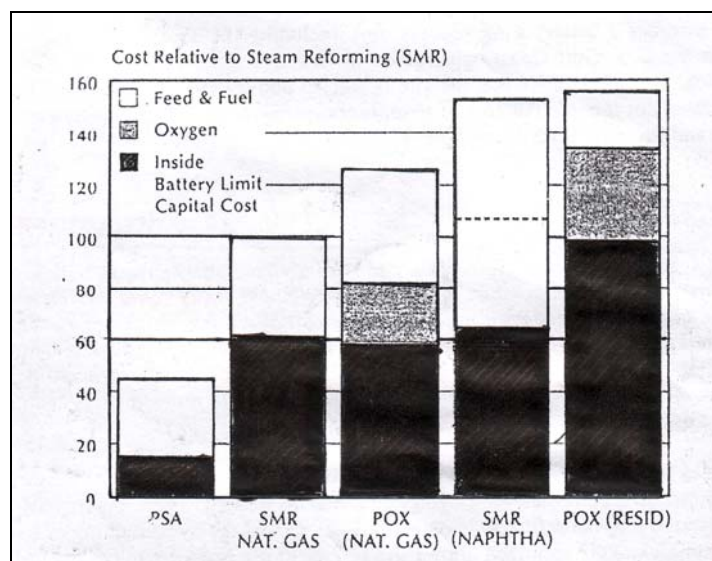
### 3.3 SELECCIÓN DEL PROCESO

Los costos de capital para la producción del hidrógeno se ilustran la gráfica 3.9 la cual compara los costos realizables para una misma cantidad, en este caso es más barato purificarla simplemente como sea necesario. En la mayoría de los casos esto no es suficiente, y es necesario fabricarlo.

La gráfica 3.9 ilustra porqué el reformado con vapor se favorece sobre la oxidación parcial. Para las materias primas ligeras, el costo del capital para los límites internos de batería en planta (ISBL) es similar para el reformado con vapor o la oxidación parcial. Sin embargo, cuando se incluye el costo de oxígeno, los costos para la oxidación parcial (POX) se elevan substancialmente. El reformado de la nafta es levemente más alto en costo de capital que el reformado del gas natural. El costo de la materia prima dependerá del valor de la nafta; donde se valora la nafta pues como gasolina de motor, esta no puede competir con el gas natural. Pero donde hay un exceso de la nafta de bajo-octano, esta puede ser valorada.

Gráfica 3.9

COSTOS DE PRODUCCIÓN DE DIFERENTES PROCESOS



Para la oxidación parcial del combustible residual es requerida una cantidad substancial para los equipos de manejo del hollín, la ceniza, y el azufre. El costo para este equipo adicional, tan bien como el oxígeno adicional requerido, significa que el aceite pesado deba ser mucho más barato que el gas natural a fin de justificar la oxidación parcial. Alternativamente la oxidación parcial se puede utilizar cuando de alguna manera se dispone de una corriente tal como coque o asfalto del petróleo, que se consideran como un residuo.

La evaluación económica para la selección de un proceso de gas de síntesis depende del cociente hidrógeno / monóxido de carbono requerido, disponibilidad y costo del hidrocarburo como materias prima, disponibilidad y costo del oxígeno y del dióxido de carbono (si fuera el caso), el costo de utilidades y disponibilidad del vapor y la venta del exceso de los coproductos.

El análisis es complejo y altamente dependiente del sitio. Así, hay una amplia oportunidad para la coexistencia de muchas diversas tecnologías de la generación de hidrógeno. En tal sentido y partiendo de estas premisas y de la disponibilidad del gas natural, como materia primas, en el Perú el reformado por vapor de gas natural (metano), resulta ser el proceso con mayor tentativa para su uso en las diferentes refinerías y la integración del hidrógeno a la matriz energética nacional. Se puede llegar a la misma conclusión si examinamos el cuadro siguiente donde se evalúa otros parámetros también significativos:

	Reformado c/ Vapor	Electrolisis	Oxidación Parcial
Eficiencia térmica global	70%	30%	55%
Estado de la tecnología	Muy conocida y comercializada	Probada y confiable	Madura
Efectos ambientales	Agotamiento del Gas Natural	Problema Asociados	Agotamiento del Gas Natural
Ventajas	Método muy Económico	Planta Compacta	Puede Ocupar combustible no fósil

Fuente: Chem. Eng. 87 (14) 80 (1980)

## 3.4 TECNOLOGÍAS ASOCIADOS A LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

### 3.4.1 TECNOLOGIA HIDROGEN – LINDE

**Licenciante:** *Linde AG*

**Aplicación:**

Producción y purificación de hidrógeno a partir de hidrocarburos usando reformado por vapor (principalmente metano).

**Alimentación:**

Flujo de hidrocarburos ligeros desde Gas Natural a Nafta

**Descripción:**

Después de ser levantado a la presión de operación, en el caso de gasolinas vaporizado, el gas de alimentación es pre-tratando (1) para remover azufre y otros componentes. El tratamiento normalmente consiste en pre-tratar con hidrógeno a las cagas para convertir componentes azufrados a H<sub>2</sub>S y remover el H<sub>2</sub>S con ZnO como catalizador. Dependiendo del tipo de carga, otros pasos de purificación pueden ser requeridos. La corriente desulfurada es luego mezclada con vapor del proceso y precalentada nuevamente contra el humo caliente en una bobina de conversión del reformador.

La mezcla de alimentación precalentada entra en al horno de reformado (2), donde ocurren las reacciones de reformado en tubos rellenos con catalizador de níquel. Debido a que la reacción es endotérmica se provee calor externamente por combustión, en hornillas múltiples, las cual usan, alternativamente, gas de purga proveniente del PSA como combustible suplementario.

El flujo de gas del proceso y la dirección de la llama en el quemador están determinados consecuentemente con el diseño usando los siguientes arreglos:

- Botton fire / Up flow – Reformador Cilíndrico
- Top fire / Dow flow – Reformador tipo caja

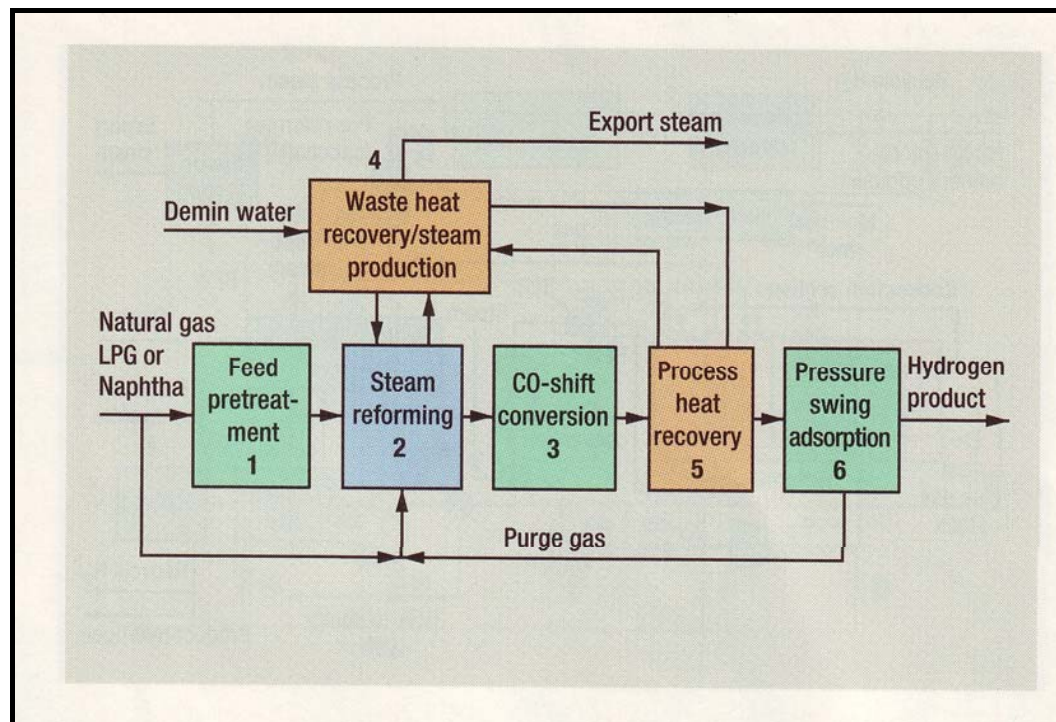
Para optimizar la transferencia de calor a lo largo de la longitud del tubo y minimizar los requerimientos de combustibles.

El calor de combustión es nuevamente aprovechado por una sección de recuperación de calor (4) por donde pasa el humo de reformado a través de una serie de bobinas para precalentar corrientes del proceso y maximizar los rendimientos energéticos.

El gas reformado caliente que sale de los tubos, conteniendo  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  y una cantidad pequeña de  $CH_4$ , es recogido y enfriado en la caldera de proceso del gas para generar el vapor como subproducto. El gas enfriado entonces se alimenta a un reactor de la cambio “convertidor” (3) donde el  $CO$  reacciona con el exceso de vapor presente para producir el hidrógeno adicional. Puesto que la reacción es exotérmica, el gas convertido abandona el reactor de conversión a una temperatura alta. El calor exotérmico es recuperado dentro del proceso en la sección de recuperación de calor (5) por contacto del gas caliente a través de una caldera de agua desmineralizada. En la sección de proceso donde se recupera calor, el condensado del proceso es recogió y separado para ser reutilizado.

El gas enfriado es enviado a una unidad alta eficiencia PSA de “Linde” donde el hidrógeno se separa del  $CO_2$ ,  $CH_4$  y el agua residuales. La unidad de PSA consiste en una serie de recipientes rellenos de adsorbente, que se alternan entre la adsorción y la regeneración. Durante la adsorción, el hidrógeno pasa a través del recipiente, mientras que los componentes residuales se capturan en el material del adsorbente. El recipiente es regenerado alternativamente despresurizado y purgando con el producto fresco. La corriente de purga de la unidad PSA es capturada y enviada al reformador como combustible alternativo.

## TECNOLOGIA HIDROGEN LINDE



### 3.4.2 TECNOLOGIA HIDROGEN – TECHNIP

**Licenciante:** *TECHNIP*

**Aplicaciones:**

Producción del hidrógeno (H<sub>2</sub>) de hidrocarburos (HC) como materias primas, usando reformado por vapor (Steam Reforming).

**Alimentación:**

La alimentación para el proceso se extiende desde el gas natural a la nafta pesada, usando intermedios potenciales como los gases de eliminación de la refinería.

La mayoría de plantas actuales del hidrógeno en refinerías presentan una amplia flexibilidad en la alimentación para el proceso, ya sea debido a la necesidad de alimentación alternativas en caso de desabastecimiento o para el uso continuo de alimentaciones mixtas. Estos avances en la flexibilidad para la materia prima también han sido insertados con éxito por TECHNIP en el desarrollo de sus plantas.

**Descripción:**

El esquema genérico consiste en el pretratamiento de la alimentación, pre-reformando (opcional), el reformado por vapor de Hidrocarburos, conversión primaria y purificación del hidrógeno por (PSA). Sin embargo, se adapta a menudo para satisfacer requisitos específicos.

Normalmente el pretratamiento involucra el retiro de azufre, cloro y otros venenos del catalizador para después ser precalentados de 350°C a 400 °C.

El gas tratado de la alimentación se mezcla con vapor del proceso par ingresar a un reformador primario (después de pasar por el pre-reformador, si se estuviera utilizado). Las reacciones de reforming son fuertemente endotérmicas. El calor es proveído de la combustión del gas de purga de la

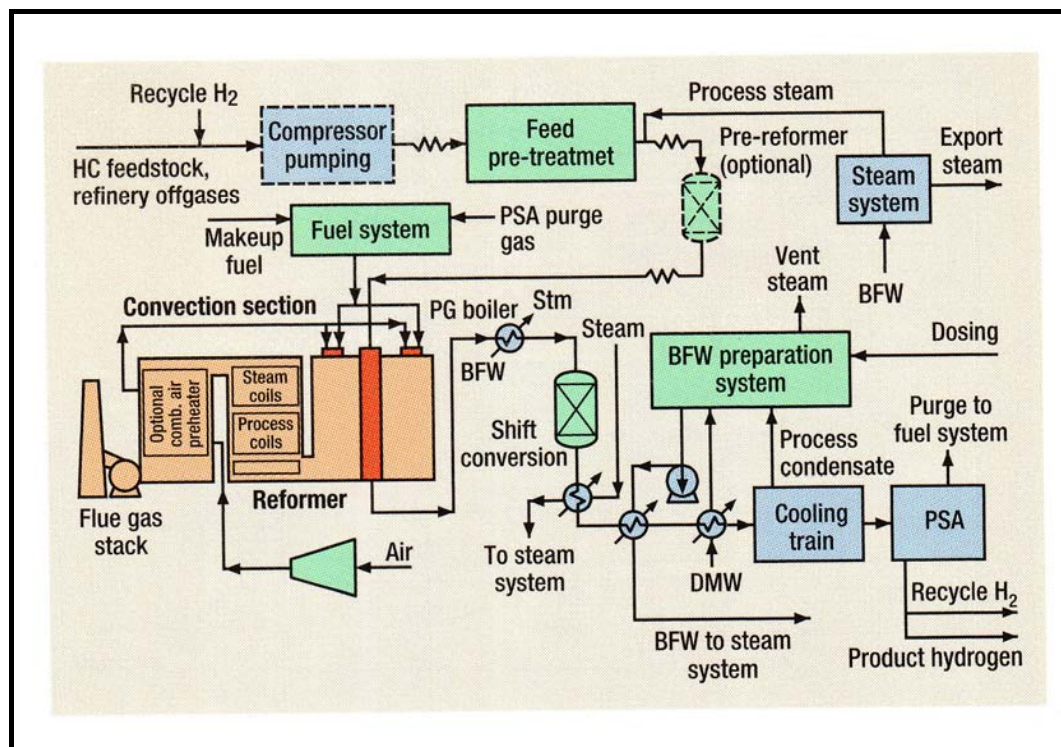
unidad de PSA, adicional al combustible regular quemado en hornillas múltiples de horno de reformado.

La severidad del reformado se optimiza para cada caso específico. El calor inútil del gas reformado se recupera a través de la generación del vapor antes de ingresar al convertidor primario (shif conversión), conversión agua-gas. Donde la mayor parte del monóxido de carbono contenido en el gas de salida del reformador se convierte más a fondo a hidrógeno. Los condensados resultantes del proceso de la recuperación del calor y el enfriamiento del gas se separa y se reutiliza generalmente en el sistema del vapor después del tratamiento necesario. La generación entera del vapor esta dada, generalmente, por circulación natural, lo cual agrega una confiabilidad más alta. Finalmente el gas fluye a la unidad de PSA que proporciona como producto hidrógeno de gran pureza (< 1ppm CO) a presiones cercanas a las de la entrada.

Los consumos tipos específicos de energía basados en la alimentación + el combustible – el vapor de exportación están entre 3.0 a 3.5 Gcal/KNm<sup>3</sup> (330 – 370 BTU/scf) LHV, dependiendo de la materia prima, de la capacidad de planta, de los criterios de optimización y de los requisitos de exportación de vapor. Los avances recientes incluyen la integración de la recuperación y la generación de hidrógeno, (pos-reformado) recuperativo para las modificaciones de capacidad y emisiones reducidas.



## TECNOLOGIA HIDROGEN TECHNIP



### 3.4.3 TECNOLOGIA HIDROGEN – Uhde GmbH

**Licenciante:** *Uhde GmbH*

**Aplicación**

Producir hidrógeno para el hidrotratamiento e hydrocracking en refinerías u otros usos petroquímicos e industriales.

**Alimentación:**

Gas Natural, offgas de refinarias, GLP/butano y nafta ligera.

**Productos:**

Hidrógeno de gran pureza (>99.9%), CO, CO2 y/o electricidad que puede producirse también por separado como subproducto.

**Descripción**

La materia prima (gas natural, por ejemplo) es desulfurada (1), mezclada con vapor y convertido al gas de síntesis en el reformador (2), usando catalizadores de níquel, a presiones entre 20 a 50 bar y temperaturas de 800°C a 950°C.

El reformador del vapor de Uhde es un reformador top-fired, que tiene tubos hechos de una aleación de acero producidos centrífugamente y un sistema múltiple de válvulas de escape “frío” de marca registrada propia para realzar la confiabilidad. La subsiguiente generación de vapor de alta presión (3) y la transferencia del calor estupenda permiten que la explotación de calor en el proceso sea máxima; logrando así, un proceso económico optimizando el uso de energía.

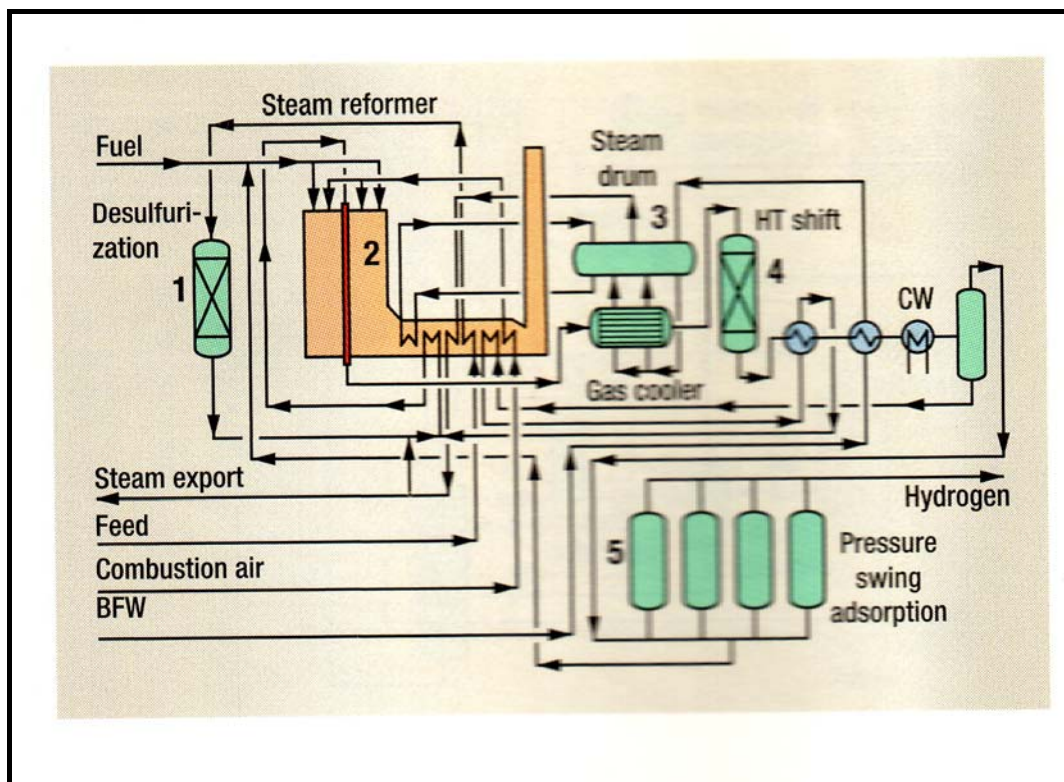
La conversión del monóxido de carbono (CO) ocurre en un reactor de alta temperatura (4), adiabático, de un solo paso. La adsorción por oscilación de presión PSA (5) es un paso de la purificación establecido para obtener hidrógeno de gran pureza.

El diseño del reformador de Uhde por sus características es el único que permite la construcción y operación de reformadores en todo el mundo con capacidades hasta de 250.000 Nm<sup>3</sup>/h (2.7MMft) de hidrógeno.

### **Economía**

Los consumos típicos (alimentación y combustible) fluctúan entre el rango de 150 a 175 GJ / Tonelada métrica de hidrógeno, dependiendo del concepto individual de la planta.

## **TECNOLOGIA HIDROGEN – Uhde GmbH**



### 3.4.4 TECNOLOGIA HIDROGEN, HTCR Based – Haldro Topsøe A/S

**Licenciante:** *Haldor Topsøe A/S*

#### **Aplicación**

Producir hidrógeno (H<sub>2</sub>) de materias primas de hidrocarburo por ejemplo: gas natural, GLP, nafta, offgas de refinería, etc., usando un reformador convectivo de *Haldor Topsoe (HTCR)*. Los rangos de capacidades de las plantas varían a partir de 200 Nm<sup>3</sup>/h a 20000 Nm<sup>3</sup>/h (2000 scfd a 20 MMscfd) y la pureza del hidrógeno se extiende a partir del 99.5% a 99.999% sin exportación de vapor.

#### **Alimentación:**

Natural gas, offgas de refinerías, GLP/butano y nafta ligera

#### **Productos:**

Hidrógeno de gran pureza (>99.9%), CO, CO<sub>2</sub> y/o electricidad que puede producirse también por separado como subproducto.

#### **Descripción**

La planta de hidrógeno HTCR-based puede ser fijada para satisfacer las necesidades de los consumidores con respecto a flexibilidad en la materia prima. En una típica planta la alimentación es primero desulfurada. El vapor del proceso se agrega posteriormente y la mezcla se alimenta al HTCR. Los gases del proceso reaccionan en el convertidor y son purificados por la unidad de adsorción por oscilación de presión (PSA) para obtener como producto de valor agregado al hidrógeno. Los gases de purga de PSA se utilizan como combustible para el HTCR. El exceso de calor se utiliza eficientemente para la generación de del vapor y el proceso de la calefacción.

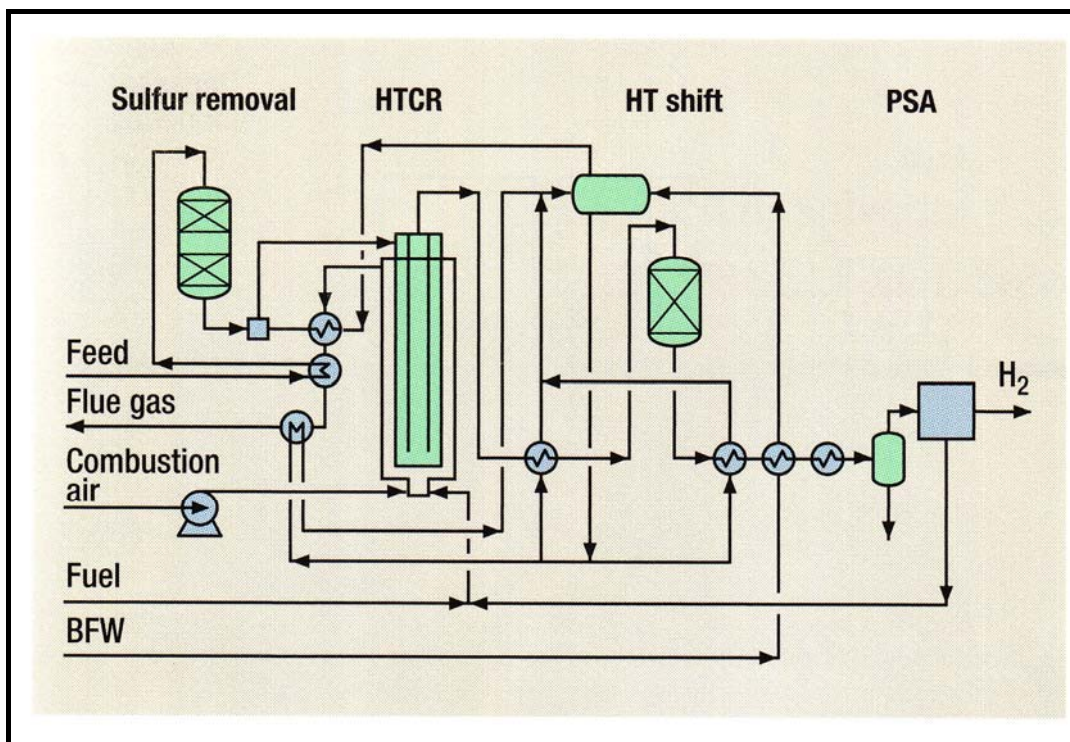
Una característica única de esta tecnología es la alta eficiencia térmica. El producto gaseoso y el humo ambos se enfrían alrededor de 600°C (1100°F) para recuperar el calor entregado en la reacción de reformado. La eficiencia

energética de las plantas de hidrógeno basadas en el uso de HPCR es la alta eficiencia térmica debido a que no se tiene ninguna exportación de vapor.

### **Economía**

Las plantas HPCR-based proveen al cliente de un bajo costo de inversión y bajos costos operativos. La planta puede proveer de alta facilidad en el recambio de piezas o desmontaje requiriendo de cortos tiempos en las paradas. Las plantas tienen altas flexibilidad, confiabilidad y seguridad. La operación, el arranque y la parada completamente automatizados permiten la atención mínima del operador. La eficiencia neta de energía está al rededor de 3.4 a 3.6 Gcal/1000 Nm<sup>3</sup> (360 a 380 BTU/scf), la cual se alcanza dependiendo de tamaño de la planta y de la materia prima.

### **TECNOLOGIA HIDROGEN, HPCR Based Haldor Topsøe A/S**



### 3.4.5 TECNOLOGIA POLYBED PSA – UOP LLC

**Licenciante:** UOP LLC

**Aplicación:**

Producción de hidrógeno de cualquier grado de pureza, típicamente 90% a 99.999+ % mol. Las impurezas quitadas eficientemente incluyen: N<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Ar, O<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>+, CH<sub>3</sub>OH, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S y los compuestos de orgánicos sulfurados. La tecnología se pueden también utilizar para purificar CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, He, N<sub>2</sub>, Cl; quitar CO<sub>2</sub>; ajustar los cocientes de composición del gas de síntesis y separar el nitrógeno de los hidrocarburos.

**Alimentación:**

Vapor reformador (en cualquier punto después del reformador), gas catalítico de la red del reformador, otras corrientes de purga de refinería, offgas de la gasificación, gases de purga de las plantas de amoníaco, desmetanizadoras u otros gases de purga de la planta del etileno, gas del horno de coque, offgases criogénicos de la purificación u otras fuentes de H<sub>2</sub>, presión de alimentación de hasta de 1000 psig se han demostrado comercialmente

**Productos:**

Recuperación de H<sub>2</sub> variable entre 60% y 90% dependiendo de la composición, niveles de presión y requerimientos del producto. Las temperaturas típicas son 60°F - 120°F (15.5°C-48.8°C). La pureza puede ser de 99.9999+ % mol.

**Descripción**

La purificación se basa en tecnología avanzada de la adsorción por oscilación de presión (PSA). El H<sub>2</sub> purificado depende esencialmente de la presión de alimentación, las impurezas son removidas a una presión más baja.

La unidad de Polybed PSA contiene de 4 a 16 recipientes fijados para la adsorción. Uno o más recipientes están en el paso de la adsorción mientras que los otros están en varias etapas de regeneración. Una serie simple de la

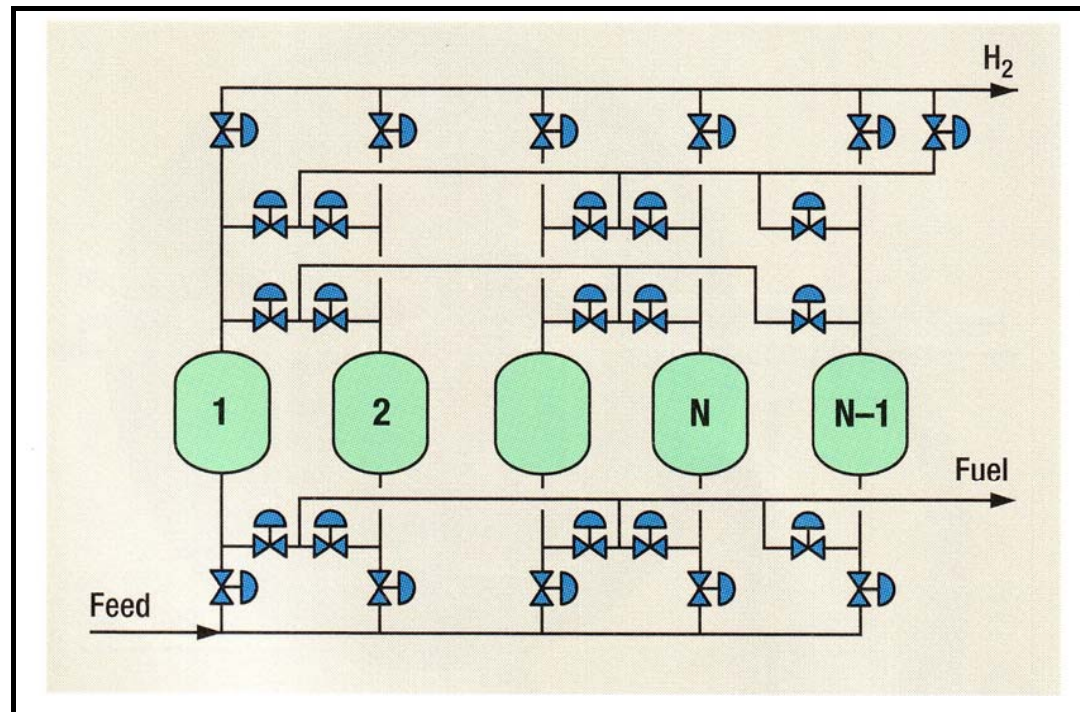
unidad de Polybed PSA puede tener capacidades de producción mayores a 200 MMscfd.

Todo los sistemas usan propiedades avanzadas de absorción y técnicas patentadas de recuperación de gas por vacío para proporcionar la recuperación máxima del producto. Con excepción del retiro del líquido arrastrado, no se requiere ningún pre-tratamiento de la alimentación. Además todas las impurezas se quitan en un solo paso, y las purezas exceden al 90% independientemente del contenido de impurezas. Muchas unidades producen actualmente corrientes con menos de una ppmv de impurezas de alimentaciones con concentraciones de 40+ %.

La operación es automática con botón de encendido y apagado. Después de encendido, la unidad producirá H<sub>2</sub> sobre dos a cuatro horas. Los factores de producción superior a 99.8% implican algunas paradas típicas imprevistas.

La capacidad mínima de procesamiento es típicamente 30%. Las unidades se construyen compactas con diseños que se extienden 12x25 pies a 60x120 pies. Las unidades de son montadas y modulares para reducir al mínimo los costos de instalación. El material para la tubería y los recipientes es acero al carbón. El control puede estar vía un local o montadas en un panel de control alejado o por la integración en el sistema de control de computadora de la refinería. Las unidades se diseñan para instrumentación neumática y mecánica.

TECNOLOGIA POLYBED PSA –  
UOP LLC





### 3.4.6 TECNOLOGIA POLYSEP MEMBRANE – UOP LLC

**Licenciante:** UOP LLC

**Aplicación:**

La recuperación del hidrógeno y la purificación o el rechazo de varios flujos de gases de refinación, petroquímicos y químicos. Otros ejemplos son: ajuste del cociente del gas de síntesis y recuperación del monóxido de carbono (CO).

**Alimentación:**

Las corrientes de la refinería incluyen: offgas catalíticos del reformador, purgas de hidrotratamiento e hidrocrackeo y offgas de FCC. Los productos químicos y las corrientes petroquímicas de alimentación son: los offgases del etileno, purgas de la planta del amoníaco, offgases de la planta de metanol, gas de síntesis, que proceden de los procesos de reformado por vapor, de oxidación parcial o de otras tecnologías de la gasificación

**Productos:**

Para los usos típicos de purificación de hidrógeno, la recuperación varía entre el 70% a 95+% y la pureza se extiende a partir del 70 a 99 % mol, dependiendo de la composición de alimentación, de los niveles de presión y de los requerimientos del producto. El sistema de membranas Polysep es un producto también diseñado para producir CO de gran pureza para los productos petroquímicos tales como poliuretanos y policarbonatos, y ajustar la relación de las corrientes del gas de síntesis en plantas del metanol y oxo-alcohol. Un nuevo uso es la recuperación del hidrógeno de sistemas de la generación de energía por IGCC (Integration Gasification Combined Cycle).

**Descripción**

El sistema de separación de polysep se basa en un compuesto avanzado, cuya tecnología es una membrana de polímero de fibra hueca. Las fibras huecas se empaquetan en un arreglo propio fluyendo en contracorriente, cuya

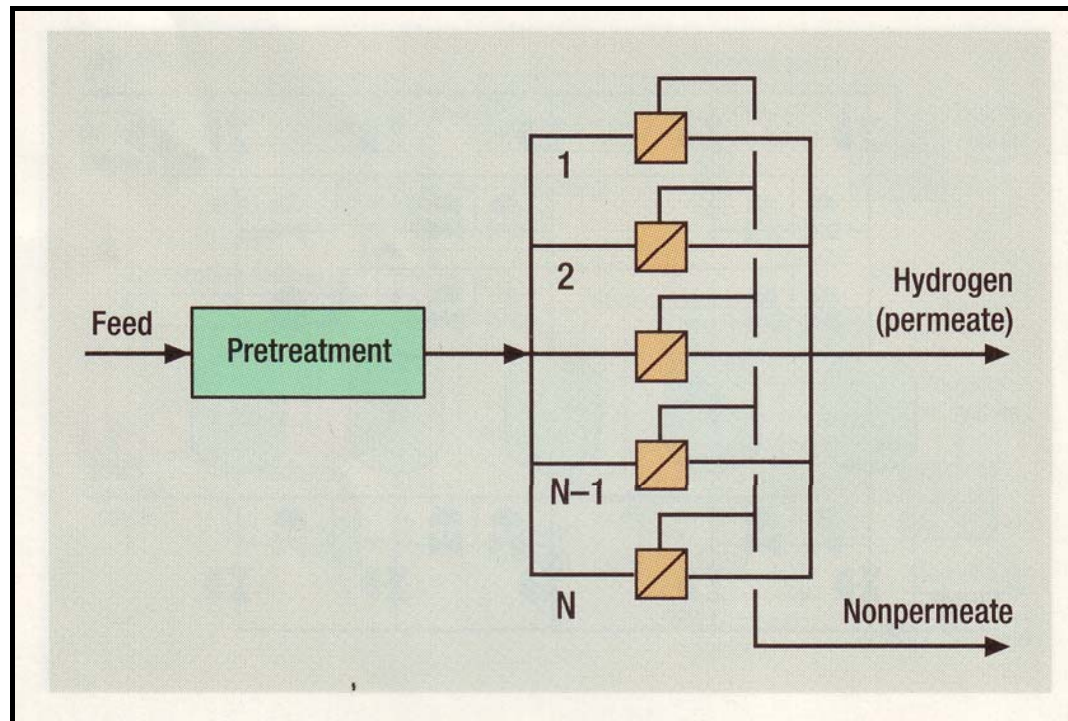
congráficación maximiza la fuerza impulsora de la separación y reduce al mínimo área requerida de la membrana. La separación del polysep es un proceso conducido por presión. Requiere un mínimo de piezas móviles, de utilidades y de atención del operador. Los sistemas son semicompactos, y prefabricados lo cual permitir modular las unidades, reducir el tiempo de entrega y abaratar la instalación. El equipo de tratamiento previo de la alimentación, incluye típicamente: un knockout drum para aumentar el liquido removido, un filtro coalescedor de partículas, el retiro del líquido arrastrado y un precalentador para optimizar el funcionamiento de membranas.

Las características de la operación incluyen: arranque automático, control de la capacidad, control de la pureza del producto, auto descompresión y control máximo/mínimo. La capacidad mínima es típicamente 30% usando una estrategia patentada del control. El control de sistema de la membrana está típicamente mediante la integración al sistema de control de la refinería. Una vez que esté instalado, un sistema de membranas puede alcanzar una operación continua o estable luego de unas horas después del arranque en frío. Procesamiento de flujos con factores sobre 99.8% en las concniente ocupan paradas imprevistas.

### **Economía**

El sistema de la membrana de Polysep puede ser eficientemente y de escala, económica desde simplemente unos cuantos módulos hasta mas de 100 módulos, dependiendo del uso. El sistema de separación de la membrana tiene costos de capital y diseño bajos, y ofrece una vuelta en la inversión rápida.

TECNOLOGIA POLYSEP MEMBRANE –  
UOP LLC



### 3.4.7 TECNOLOGIA STEAM REFORM – Howe-Baker Enginners, Ltd.

**Licenciante:** *Howe-Baker Engineers, Ltd.*

**Aplicaciones:**

Producción del hidrógeno para hidrot ratamiento y aplicaciones de hydrocracking en refinerías u otros productos de refinación, petroquímicos, metalúrgicos y de la industria alimentaria.

**Alimentación:**

Hidrocarburos ligeros tales como gas natural, gas combustible de refinería, GLP/butano y nafta ligera.

**Productos:**

Hidrógeno de gran pureza (99.9%) a cualquier presión requerida.

**Descripción:**

La alimentación es calentada en el precalentador de la alimentación y pasado a través del hydrotreater (1) (zona de hidrot ratamiento de la alimentación). El hydrotreater convierte compuestos sulfurados al H<sub>2</sub>S y satura cualquier hidrocarburo no saturado en la alimentación. El gas entonces se envía a los desulfuradores (2). Estos absorben el H<sub>2</sub>S del gas. Los desulfuradores poseen arreglos en serie y diseñados de tal forma que se pueda cambiar el adsorbente mientras que las plantas están funcionando.

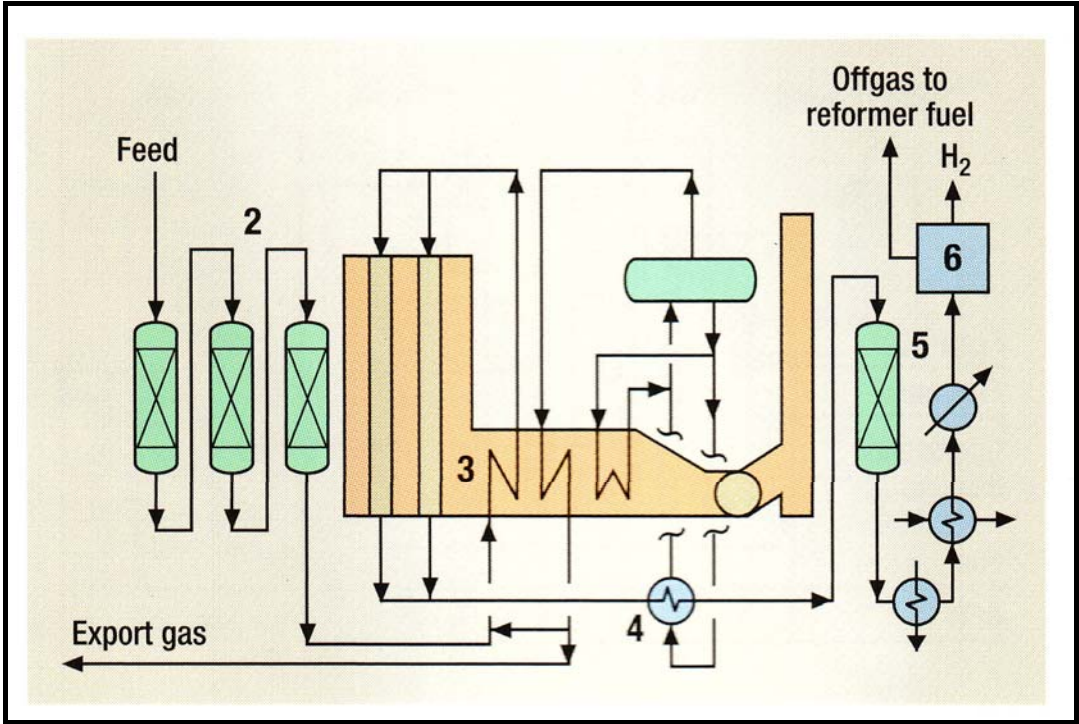
El gas desulfurado de la alimentación se mezcla con vapor y sobrecalienta en el circuito de precalentamiento de la alimentación. La mezcla de la alimentación entonces pasa por los tubos rellenos de catalizador del reformador (3). En presencia del catalizador del níquel, la alimentación reacciona con vapor a hidrógeno y óxidos de carbón como productos. El calor para la reacción endotérmica de reforming es proporcionado por combustión externa cuidadosamente controlada en el reformador.

El gas que sale del reformador es enfriado por un proceso de generación de vapor (5). El gas entonces se alimenta al convertidor, que contiene un lecho de catalizador promovido sobre soporte de hierro-cromo. Esta conversión de CO y vapor de agua proporciona H<sub>2</sub> adicional y CO<sub>2</sub>. El gas efluentes del convertidor se refresca en un precalentador de la alimentación, un precalentador de BFW y precalentador del agua de alimentación DA. El condensado caliente se separa fuera del proceso. El gas de proceso entonces se enfría en un aerorefrigerante y haciendo uso, además, de un gas refrigerante. La corriente refrescada fluye a un separador de condensado frío donde se separa el condensado restante y el gas se envía a un sistema de purificación del hidrógeno de PSA (6).

El sistema de PSA es automático, requiriendo la atención mínima del operador. Funciona por encendido en un ciclo repetido que tiene dos pasos básicos: adsorción y regeneración. Los offgas de PSA se envían al reformador, donde cumplen la mayor parte de los requisitos como combustible. El hidrógeno de la unidad de PSA se envía de diagrama. Una corriente pequeña del hidrógeno entonces está partida apagado y reciclada al frente de la planta para el hidrotratamiento.

La eficiencia térmica de la planta es optimizada por recuperación de calor de los gases de combustión y de los gases efluentes del proceso de reformado. Esta energía es utilizada para precalentar la alimentación y generar vapor para el reformado y para su exportación. El deaerador del agua de alimentación de la caldera y los circuitos de precalentamiento se integra para maximizar la recuperación del calor. Un drum de vapor común sirve como serpentín para la generación del vapor y para que la producción de vapor del proceso se genere mediante circulación natural.

TECNOLOGIA STEAM REFORM –  
Howe-Baker Enginners, Ltd.



### 3.4.8 TECNOLOGIA STEAM REFORM – Foster wheeler

**Licenciante:** *Foster wheeler*

**Aplicación:**

Fabricación del hidrógeno para hidrot ratamiento e hydrocracking en refin erías, u otros usos químico.

**Alimentación**

Hidrocarburos ligeros Saturados: Gas natural, GLP o Nafta ligera.

**Producto**

Pureza típica para uso en refin erías de 99.9%, presión 400 psig. Vapor o CO<sub>2</sub>, se puede producir como subproducto de valor agregado.

**Descripción**

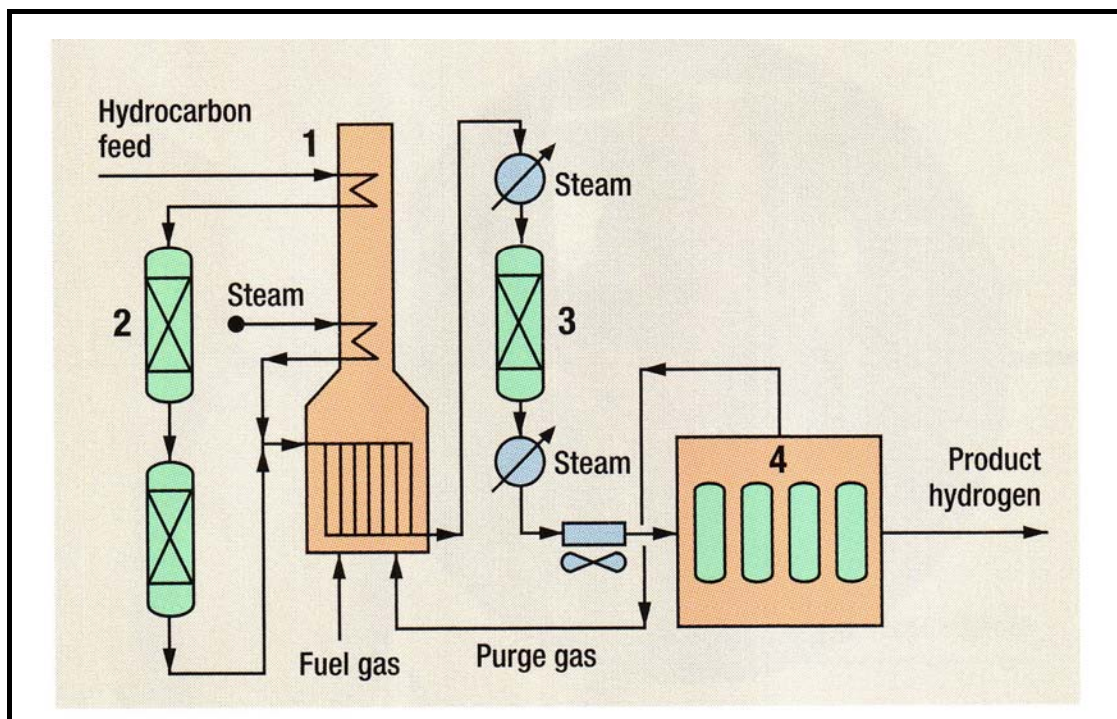
El hidrógeno es producido por steam reforming de hidrocarburos con PSA como proceso de purificación. Se calienta la alimentación del hidrocarburo (1) y se purifica (2) en presencia de óxido del cinc para quitar rastros de los compuestos sulfurados. La hidrogenación o el retiro de cloruros se puede también requerir con algunas materias primas. La alimentación purificada se mezcla con vapor y es precalentada más adelante, después reformada a 1,400°F y 1,600°F sobre un catalizador de níquel en los tubos del horno reforming de pared de terraza (1). Esto produce un gas de síntesis que contiene hidrógeno y los óxidos de carbón.

Debido a la temperatura alta, la recuperación de calor es importante para proyectar la economía. Esto puede ser mediante la generación de vapor o electricidad, precalentamiento del aire de combustión, o recuperación del calor para reformado adicional. Después de refrescarse, el gas de síntesis pasa a través de la sección de conversión de la cambio (3), donde el CO reacciona con vapor para formar CO<sub>2</sub> e hidrógeno adicional. En la sección de PSA (4), los óxidos de carbón y el metano son quitados por las camas del adsorbente

sólido. El adsorbente es regenerado por descompresión y purgando. El gas de purga de la sección de PSA se utiliza como combustible para el horno de reformado. La ingeniería se estandariza para combinar horario cortos con diseño optimizado. Plantas más pequeñas se pueden también fabricar en módulos.

Las variaciones incluyen uso de una turbina de gas para la producción de electricidad o como conductor de proceso. El gas de escape de la turbina entonces se utiliza como aire de combustión del reformador.

### TECNOLOGIA STEAM REFORM – Foster wheeler





### 3.4.9 TECNOLOGIA STEAM REFORM – Lurgi Oel-Gas-Chemie GmbH

**Licenciante:** *Lurgi Oel-Gas-Chemie GmbH*

#### **Aplicación**

Producción de hidrógeno del gas natural, gas de la refinería, gas asociado, nahtha, GLP y cualquier mezcla de éstos. El producto de pureza apropiada (hasta 99.99%) se puede utilizar en los procesos de mejora de productos en refinerías, química y metalurgia (reducción directa). Los subproductos posibles son vapor o electricidad de exportación, dependiendo de blancos de la optimización del costo y/o de la eficacia.

#### **Descripción:**

La materia prima de hidrocarburos se mezcla con algo de hidrógeno reciclado y se precalienta a 350 -380°C. Los componentes de azufre se convierten totalmente el H<sub>2</sub>S en el catalizador de CoMo y son fijados por adsorción del óxido del cinc conversión a ZnS. Desulfurizada la alimentación se mezcla con vapor de proceso en un cociente optimizado del vapor/carbón; se sobrecalienta entre 500 a 650°C y alimenta al reformador de Lurgi. La mezcla vapor / alimentación que pasa por los tubos del reformador se convierte a 800-900°C, en la presencia de un catalizador de níquel, a gas de síntesis que contiene: H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, y vapor no reaccionado. El gas de reformado se enfría a aproximadamente 33°C en una caldera de gas del reformador.

El reformador de Lurgi es un reformador top-fired con un bajo número de hornillas y pérdidas de calor bajas, temperatura casi uniforme a lo largo de la pared de los tubos y baja formación de NOX por el equipartición muy exacta del combustible y del aire de combustión en las hornillas.

Un pre-reformador adiabático opera a una temperatura de la entrada de 400 a 500°C (dependiente de la materia prima) puede ser insertado contracorriente desde el re-calentador de la alimentación como opción de proceso. La

alimentación gaseosa se convierte a H<sub>2</sub>, CO y el CO<sub>2</sub> con un catalizador de alta actividad; todos los hidrocarburos se convierte totalmente al metano. El prereformador limita la exportación del vapor para maximizar la recuperación del calor del proceso y aumenta flexibilidad de la materia prima.

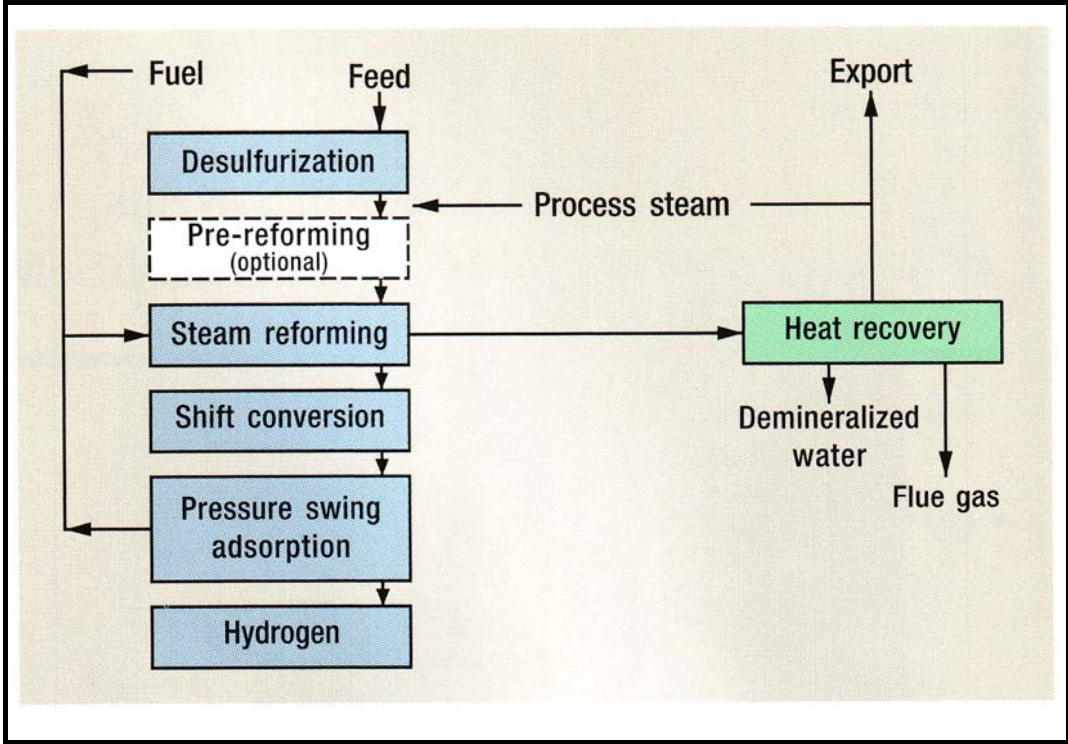
El CO en el gas reformado es convertido con un catalizador del hierro-cromo, incrementando la producción de hidrógeno y reduciendo el contenido de CO por debajo de 3 vol%. El gas convertido se refresca a 40°C y cualquier condensado de proceso se separa y se recicla al proceso. El gas entonces se encamina a la unidad de PSA, donde el hidrógeno puro se separa de la corriente de gas convertido. Offgas ó gas de purga se utiliza como combustible para el vapor reforming. El calor inútil recuperado de los humos del reformado y regeneración de vapor, se utiliza como vapor de proceso con el exceso exportado a los límites de la batería. Índices de operación mínima del 30% o aún menos son realizables. El concepto del control permite la operación completamente automática con cambios típicos de 3% en la capacidad de la carga por minuto

**Economía:**

Gráficas basadas en el consumo de gas natural ligero (feedstock /1 MMscfd de H<sub>2</sub>):

Alimentación + combustible,	0.4 MMscfd
Agua desmineralizada	1.25
Agua de enfriamiento	3.0 m <sup>3</sup>
Electricidad	19 KVH
Vapor de la exportación,	0.7 t

**TECNOLOGIA STEAM REFORM –  
Lurgi Oel-Gas-Chemie GmbH**



### 3.4.10 TECNOLOGIA HIDROGEN AND LIQUID HYDROCARBON RECOVERY, Cryogenics – Air Products & Chemicals Inc.

**Licenciante:** *Air Products & Chemicals Inc*

#### **Aplicación**

Recuperar el hidrógeno a pureza elevada ( $H_2$ ) y los productos líquidos  $C_{2+}$ , de los offgases de refinación.

#### **Descripción**

Este proceso esta fijado para la separación criogénica de los gases de salida y purga de la refinería que contienen desde el 10% hasta el 80% de  $H_2$  y entre 15% a 40% líquidos del hidrocarburo tales como etileno, etano, propileno, propano y butano. Los gases de purga de la refinería se comprimen opcionalmente (1) y después son pretratados a fin de quitar los sulfuros,  $CO_2$ ,  $H_2O$  y otras trazas de impurezas. La alimentación tratada se condensa parcialmente en un sistema de intercambio multietapa (2) contra los productos y el refrigerante de retorno. Los líquidos separados se envían a un desmetanizador (3) para su estabilización, mientras que el hidrógeno es concentrado (4) hasta la pureza del 90% a del 95+% por enfriamiento adicional. El metano y otras impurezas no convertidas del producto se envían como combustible o opcionalmente son incluidos dentro del producto del gas de síntesis (SNG) y combustible de baja capacidad calorífica. La refrigeración es proporcionada por un sistema a circuito cerrado (5). Los líquidos mezclados de  $C_{2+}$  del desmetanizador se pueden fraccionar más a fondo (6) en las alimentaciones y los productos petroquímicos acabados tales como etano, etileno, propano y propileno.

#### **Condiciones de Operación**

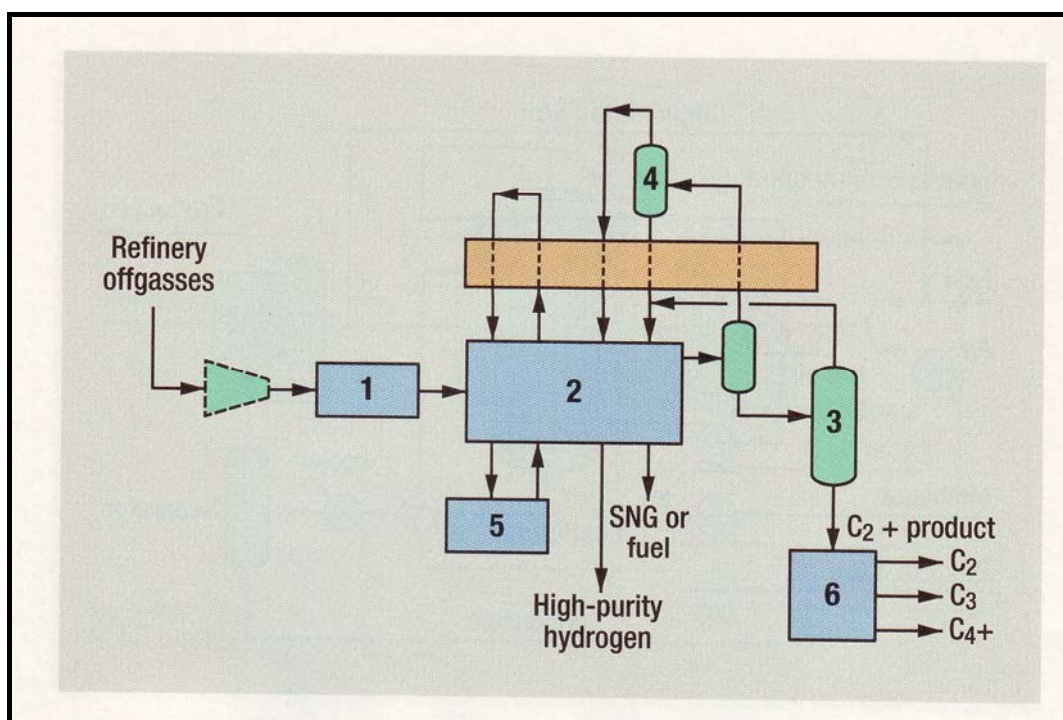
La capacidades de alimentación están en el rango de 10 a 150 MMscfd. La presión de alimentación es de hasta 150 psig. Las recuperaciones del etileno son de 95% mayor que con las recuperaciones más altas del etano y de

componentes más pesados. Las recuperaciones del hidrógeno son mayores al 95%.

### **Economía**

El hidrógeno es coproducido económicamente con los productos de hidrocarburos líquidos, especialmente el etileno y el propileno, cuyo alto valor puede subvencionar la inversión de capitales. La alta recuperación de los productos del hidrocarburo líquidos es alcanzada sin el costo para la compresión y expansión subsecuente de la alimentación a la presión de combustión. El consumo de energía es una función de las cantidades del hidrocarburo en la alimentación y la presión de la alimentación. El hidrógeno de pureza elevada es producido sin la inversión para un sistema “back-end” de PSA. Los costos del proyecto pueden tener menos que un payback simple en menos de dos años.

### **TECNOLOGIA HIDROGEN AND LIQUID HYDROCARBON RECOVERY, – Air Products & Chemicals Inc**



### 3.4.11 TECNOLOGIA HIDROGEN RECOVERY (Cryogenic) – Costain Oil, Gas & Process Ltd.

**Licenciante:** *Costain Oil, Gas & Process Ltd*

#### **Aplicación:**

Recuperación de hidrógeno relativamente puro de la refinería y de las corrientes de gases de salida tales como la hidrodeslalkilación térmica (THDA), de reformadores catalíticos, de los hidrotratadores y crackers catalíticos fluidos. El proceso criogénico es la ruta óptima para producir el monóxido de carbono (CO) de syngas.

#### **Productos**

Hidrógeno de 90% a 98% de pureza. Corrientes de productos, valiosas, tales como GLP pueden también ser recuperadas.

#### **Descripción**

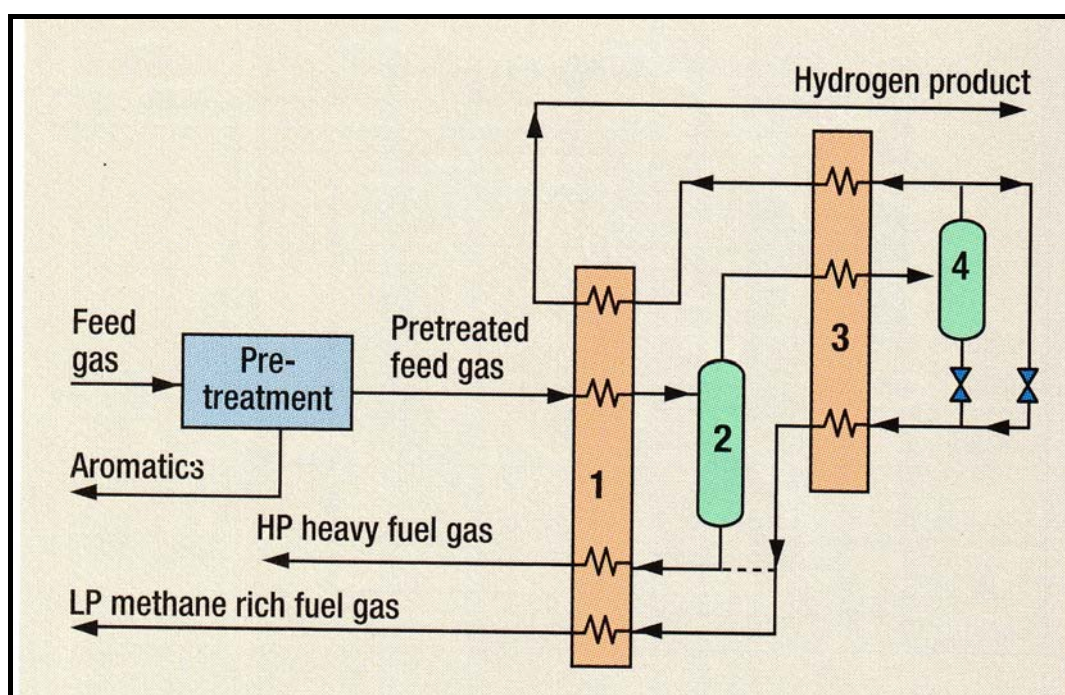
Una típica unidad criogénica de autorefrigeración para la recuperación del hidrógeno consiste en dos etapas: de enfriamiento y de condensación parcial. El gas de alimentación convenientemente pretratado de la alimentación se enfría y se condensa parcialmente contra el hidrógeno como producto y el combustible en el intercambiador de calor de la placa-aleta (1). El condensado rico del hidrocarburo se separa en el separador de dos etapas (2) y el vapor es enfriado más a fondo y condensado parcialmente en el segundo intercambiador de calor placa-aleta (3). El condensado rico en metano se separa en el segundo separador del dos etapas (4) que da el producto relativamente puro del hidrógeno, que se recalienta a través de ambos cambiadores. Las unidades criogénicas de autorefrigeración utilizan la refrigeración de la extensión de Joule Thomson de las corrientes condensadas y pueden generar purezas del hidrógeno de hasta 96%.

El pretratamiento se asegura de que el gas de alimentación a la unidad criogénica sea seco y no contenga ningún componente que se congelaría en la sección fría. Dependiendo del esquema de pre-tratamiento, los productos adicionales pueden ser obtenidos. Dependiendo de condiciones del gas de la alimentación y de requisitos del producto del hidrógeno, una, dos o tres etapas de separación pueden ser óptimas.

### **Economía**

La recuperación criogénica del hidrógeno es favorecida económicamente por la capacidad de recuperar los otros productos valiosos de refinación (ej. GLP). Comparado con tecnologías alternativas, el proceso criogénico es el más eficiente y posee el mas bajo costo. La recuperación criogénica se ha utilizado para tratar gases con las concentraciones de la alimentación del hidrógeno de hasta el 80% y ejerce presión sobre los 80 bar.

### **TECNOLOGIA HIDROGEN RECOVERY (Cryogenic) Costain Oil, Gas & Process Ltd**



### 3.4.12 TECNOLOGIA HIDROGEN STEAM METANE REFORM (SMR) – Haldor Topsoe A/S

**Licenciante:** *Haldor Topsoe A/S*

**Aplicación:**

Producir hidrógeno (H<sub>2</sub>) a partir de hidrocarburos como materia prima por ejemplo; Gas Natural, GLP, Nafta, Offgases de refinería, etc. usando la tecnología Haldor Topsoe, proceso de reformado por vapor de metano side-fire (SMR), las capacidades de planta se extienden entre los 5.000 Nm<sup>3</sup>/h a 200.000+ Nm<sup>3</sup>/h (4.5 MMscfd a 200+ MMscfd) y purezas de hidrógeno a partir del 99.5% a 99.999+%.

**Descripción:**

La planta de hidrógeno SMR-based de Haldor Topsoe puede satisfacer las necesidades específicas de cliente con respecto a flexibilidad de materia prima y exportación de vapor. Una planta típica de baja exportación de vapor, la materia prima de hidrocarburo es desulfurada, subsiguientemente, se agrega el vapor de proceso, y la mezcla se alimenta a un prereformador. El reformado adicional se hace en SMR Side-Fire. Los gases del proceso nuevamente reaccionan en un reactor de la cambio agua-gas (convertidor) y son purificados en la unidad de absorción por oscilación de la presión (PSA) para obtener H<sub>2</sub> como producto de valor agregado. Los offgases de PSA se utilizan como combustible en el SMR. El exceso del calor en la planta se utiliza eficientemente para la generación de vapor y calor de proceso.

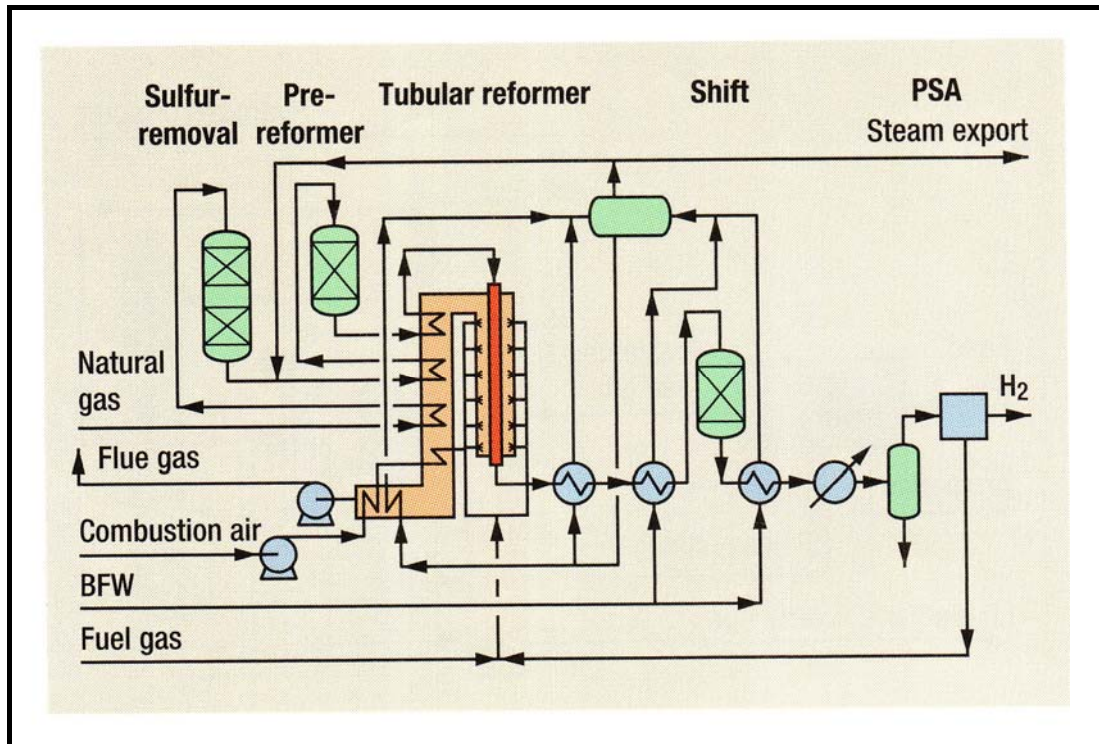
El SMR funciona a altas temperaturas de salida [alrededor a 950°C (1,740°F)] mientras que los catalizadores reforming de Topsoe permiten un punto bajo del cocientes vapor – carbón; ambas condiciones (avanzado de steam reforming) son necesarias para el alto rendimiento energético y los bajos costos de producción del hidrógeno. El uso de la tecnología Topsoe de reforming esta en funcionamiento en varias plantas industriales por todo el mundo.



**Economía:**

Las condiciones Reforming del vapor avanzado descritas pueden alcanzar un rendimiento energético neto tan bajo como cerca de 2.96 el Gcal/1000 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno usando como alimentación gas natural (3.15 BTU/scf).

**TECNOLOGIA HIDROGEN STEAM METANE REFORM (SMR)  
Haldor Topsoe A/S**



### 3.4.13 TECNOLOGIA HIDROGEN METHANOL DESCOMPOSITION – Haldor Topsøe A/S

**Licenciante:** *Haldor Topsøe A/S*

**Application:**

Producir el hidrógeno (H<sub>2</sub>) entre un rango de capacidades de 100 a 1.000 Nm<sup>3</sup>/h de H<sub>2</sub> para el uso por la industria química y la fabricación de la electrónica

**Description:**

El metanol y el agua de la alimentación son mezclados, evaporados y sobrecalentados antes de ser enviados al reactor de las descomposiciones del metanol. En este reactor el metanol reacciona a H<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub>. La reacción es endotérmica y requiere energía por traspaso térmico a partir de un aceite externamente calentado o vapor. El gas crudo del reactor se enfría, y se separa el condensado de proceso. El gas separado es purificado más a fondo por la unidad de adopción por oscilación de presión (PSA); el arranque, la operación y la parada son automáticos.

**Características:**

El requisito del uso de este proceso para la producción de 1 Nm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub> es:

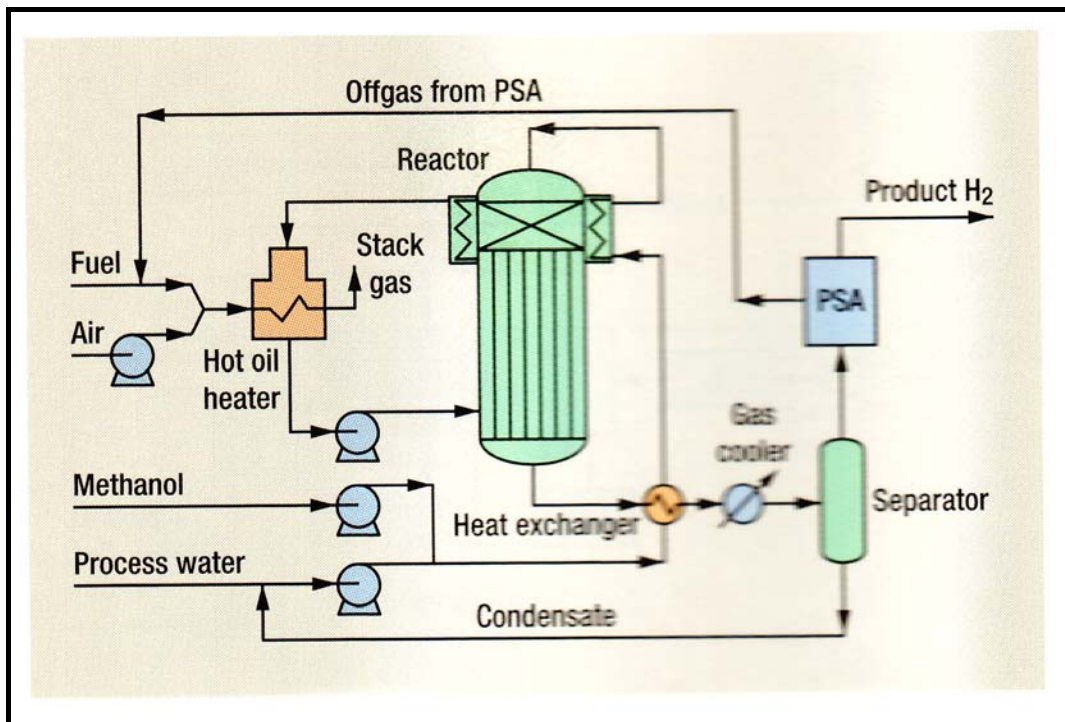
Metanol	0.63 Kg
Combustible,	320 kcal
Agua desmineralizada	0.37Kg
Electricidad	0.06 kWh

Se requieren unidades adicionales para agua de enfriamiento, aire de para instrumentación y el nitrógeno.

**Economía:**

- Las características incluyen: Costo de inversión bajo
- Gastos de explotación bajos
- Costo de mantenimiento bajo
- Plazo de puesta en marcha corto
- Instalación rápida

**TECNOLOGIA HIDROGEN METHANOL DESCOMPOSITION  
Haldor Topsøe A/S**



### 3.4.14 TECNOLOGIA HIDROGEN PRISM MEMBRANE – Air Products and Chemicals, Inc.

**Licenciante:** *Air Products and Chemicals, Inc.*

**Aplicación:**

Recuperar y purificar hidrógeno o rechazar hidrógeno de la refinería, de los productos petroquímicos o de las corrientes gaseosas procesadas. Las corrientes de la refinería incluyen purgas del hidrotreatmento e hidrocrackeo, los offgas del reformador catalítico, los offgas del FCC o gas de combustible. Las corrientes de procesos petroquímicos incluyen la purgación de la síntesis del amoníaco, las purgas en la síntesis de metanol u offgas del etileno. El gas de síntesis incluye aquellos generados del reformado con vapor o de la oxidación parcial.

**Productos:**

La pureza típica del hidrógeno como producto, ( $H_2$ ), es 90 a 98% y, en algunos casos, 99.9%. La pureza del producto es dependiente sobre la pureza de la alimentación, la presión parcial disponible y el nivel deseado de la recuperación  $H_2$ . La recuperación típica  $H_2$  es 80 a el 95% o más.

Los productos no permeados ricos en hidrocarburos retornan a aproximadamente la misma presión que el gas de la alimentación para el uso como gas de combustible, o en el caso de aplicaciones en gas de síntesis, como una alimentación enriquecida de monóxido de carbono (CO) para oxo-alcohol, ácido orgánico, o síntesis de FisherTropsch.

**Descripción:**

El sistema típico del proceso PRISM MEMBRANE consiste en una sección del tratamiento previo (1) para quitar los líquidos arrastrados y para precalentar la alimentación antes de que el gas entre en los separadores de membrana (2). Las varias configuraciones del separador de membrana posibilitan optimizar

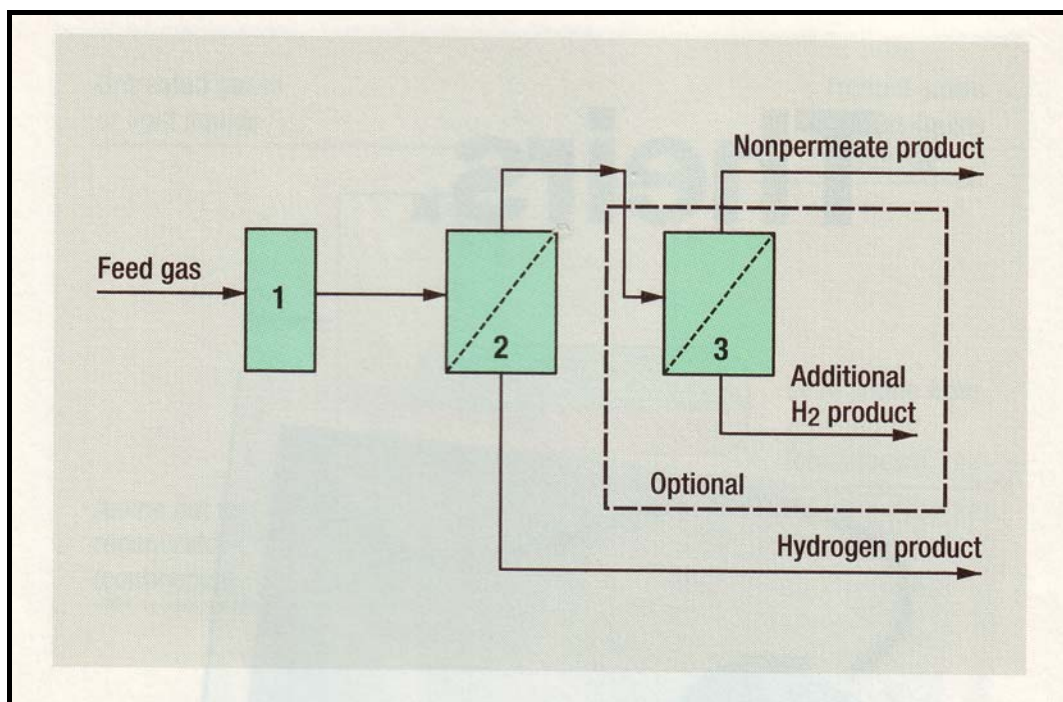
pureza y recuperación, costos de funcionamiento y de capital, adicionando un separador de membrana de segunda etapa (3). Las opciones del tratamiento previo incluyen el despojamiento con agua para recuperar el amoníaco de corriente de la purga en la síntesis del amoníaco.

Los separadores de membrana son paquetes compactos de fibra hueca contenidas en un recipiente de presión cifrado. La alimentación presurizada entra en el recipiente y fluye por el exterior de las fibras (lado del casco). El hidrógeno selectivo impregna a través de la membrana ante el interior de las fibras huecos (lado del tubo), que está en una presión más baja. Las ventajas dominantes de los separadores de la membrana "PRISM" incluyen resistencia a la exposición al agua, a las partículas y a las alimentaciones bajas por caída presión no permeable. Los sistemas de la membrana consisten en una unidad premontada de con los recipientes de la presión intercambiables, tubos interconectadas, y la instrumentación y manufactura probada para la facilidad de instalación y comisionamiento.

### **Economía:**

Las ventajas económicas se derivan de altas recuperaciones y purezas del producto, de la alta confiabilidad y del costo de capital bajo. Las ventajas adicionales incluyen la comodidad de uso relativa con mantenimiento mínimo.

### TECNOLOGÍA HIDROGEN PRISM MEMBRANE – Air Products and Chemicals, Inc.



### 3.4.15 TECNOLOGIA HIDROGEN PRISM PSA – Air Products and Chemicals, Inc.

**Licenciante:** Air Products and Chemicals, Inc.

**Aplicación:**

Purificar el hidrógeno del equipo dedicado a su producción H<sub>2</sub> y una amplia gama de corrientes de los offgas de refinerías y de las industrias petroquímicas para producir H<sub>2</sub> a una pureza de 95-99.999 +%.

**Alimentación:**

Corrientes que contienen H<sub>2</sub>, típicamente con la alimentación H<sub>2</sub>, mayor a 50% con presiones a partir de 70 PSI a 600 PSI (5-40 bar) y la temperatura de 60°F a 110°F. los ejemplos de unidades dedicadas a la producción de H<sub>2</sub> incluyen reformadores con vapor de metano, reformadores y los generadores de gas

encendidos nafta. El hidrógeno se puede recuperar del etileno, propileno, estireno, y los offgases del horno de coque, y las varias corrientes de refinería tales como reformado catalítico, hidrotratamiento / offgases del hidrocraqueo.

### **Productos:**

La recuperación de hidrógeno para las aplicaciones de SMR son de 83-90%, con CO a partir de 1 PPM a 50 PPM. La pureza típicamente esta entre 95-99.9% para los gases de salida de la planta, la recuperación dependerá de las condiciones de operación del proceso. Los procesos integrados que producen productos múltiples son comercializados. Por ejemplo, la absorción por oscilación de presión, de los offgas del generador de gas o de la refinería (PSA) puede estar integrado con los procesos criogénicos para la co-recuperación de H<sub>2</sub> con CO ó hidrocarburos, respectivamente. PSAs son típicamente integrados con las membranas en instalaciones de gasificación que co-producen H<sub>2</sub> de alta pureza y una amplia gama de composiciones del gas de síntesis.

### **Descripción**

El proceso PSA purifica H<sub>2</sub> por absorción secuencial de impurezas por múltiples capas de adsorbentes dentro de un solo recipiente de PSA. La selección del adsorbente es crítica, y se basa en el R&D con la verificación de pruebas frecuentes del funcionamiento de la planta. El hidrógeno se produce en recipiente(s) que se encuentran en el paso de alimentación, mientras que se regeneran otros recipientes.

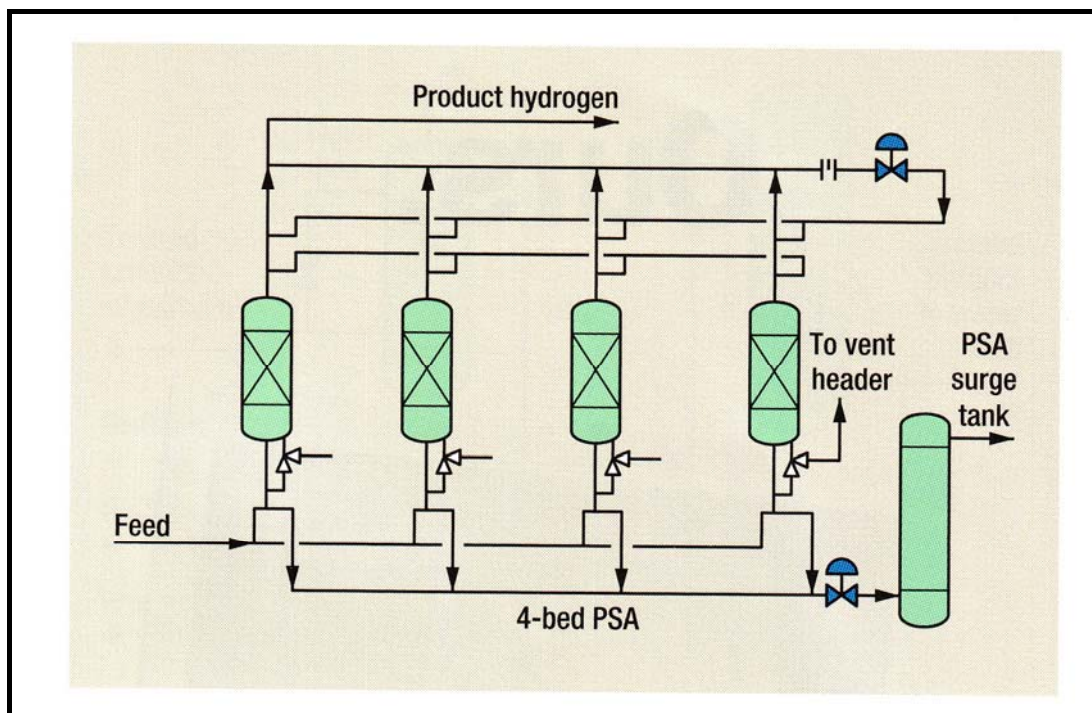
El número del recipiente depende de la capacidad del sistema y de la recuperación deseada de H<sub>2</sub>. Por ejemplo, 4-bed PSA produce típicamente hasta 15 MMscfd H<sub>2</sub>. Como aumenta el numero de camas aumenta la capacidad y se hace mas económica la recuperación. Una unidad 10-bed PSA puede producir sobre 120 MMscfd H<sub>2</sub> en la recuperación del hasta 90%. Una serie simple puede exceder los 200 MMscfd de capacidad.

El sistema es prefabricado, requiriendo el mínimo trabajo en el terreno. Los PSAs incluye todas las válvulas de control, las válvulas de interruptor y la instrumentación requeridas. La alimentación, el producto, y la supervisión del gas de la cola, el aislamiento, y el sistema de desfogue se pueden integrar en el diseño del arreglo para reducir al mínimo instalar tubos del campo asociado al PSA. El sistema puede ser controlado con cualquier producto comercial del PLC o de DCS. Las confiabilidades medias exceden el 99.9%.

### **Economía:**

El costo del PSA varía con capacidad y la recuperación. Cuando está comparado a la otras tecnologías de recuperación de hidrógeno (criogénica y las membranas), el hidrógeno PSAs disminuye la escala del costo promedio de capital y posee una economía moderada del escalamiento. Usando PSA se puede recuperar H<sub>2</sub> típicamente alrededor de 1.2 –2x el valor del combustible de las plantas de offgas.

### **TECNOLOGIA HIDROGEN PRISM PSA – Air Products and Chemicals, Inc**





### 3.5 SELECCIÓN DE LA TECNOLOGÍA

Una vez que han sido planteadas las diversas tecnologías para satisfacer el requisito de diseño, es necesario seleccionar mediante algún criterio simple, la o las tecnologías que serán objeto de estudios. En este sentido, el criterio aplicado consiste en identificar cuál de los estudios realizados aportaría al acervo de conocimientos y aplique dentro de nuestras necesidades en el esquema de refinación nacional, objetivo específico establecido en este proyecto de tesis.

A modo de resumen y para fijar ideas, se tiene que los criterios de selección responden principalmente a la disponibilidad de información, el uso de tecnologías tradicionales, la capacidad de procesamiento requerida y la búsqueda de un equilibrio técnico económico.

Como ya se ha visto en los diversas tecnologías aplicadas en la producción de hidrogeno, existen desde tecnologías maduras y comercializadas hasta aquellas que se encuentran aún en etapa de investigación; de acuerdo a esto, y aplicando el criterio de selección establecido se escogerá como alternativa de tecnología en concordancia, ligeramente a los requisitos de diseño, a la tecnología HTCR - Haldor Topsoe; evaluada sobre los requisitos que se detallan en el cuadro a continuación.

	Haldor Topsoe HTCR	UOP LLC	Uhde GmbH	Otros
Eficiencia	>99.9	>99.9	>99.9	
Estado de la Tecnología	Muy conocida	Muy conocida	Muy conocida	Conocida
Vapor de Exportación	No	Si	Si	Si
Disponibilidad de Datos Generales	Alta	bajar	baja	Baja
Ventajas de diseño	Reformador cilíndrico	Grandes volúmenes	Grandes volúmenes	Variado

## CAPITULO IV

### Catalizadores

#### 4.1 ANTECEDENTES

**Catalizador** es una sustancia (compuesto o elemento) capaz de acelerar (catalizador positivo) o retardar (catalizador negativo o inhibidor) una reacción química, permaneciendo él mismo inalterado (no se consume durante la reacción). A este proceso se le llama catálisis. Los catalizadores no alteran el balance energético final de la reacción química, sino que sólo permiten que se alcance el equilibrio con mayor o menor velocidad. Muchos de los catalizadores actúan alterando superficies permitiendo encontrarse y unirse o separarse a dos o más reactivos químicos.

En el mundo natural hay catalizadores biológicos o biocatalizadores, los más importantes son las enzimas, de naturaleza proteica aunque también existen ácidos ribonucleicos con capacidad catalítica, denominados ribozimas.

La catálisis puede ser de dos tipos:

- Homogénea: El catalizador y el reactivo están en una misma fase, por ejemplo, en solución acuosa. Es el caso de la catálisis ácido-base y la catálisis enzimática.
- Heterogénea: El catalizador y reactivo se encuentran en distintas fases, como por ejemplo, la catálisis heterogénea de una reacción entre sustancias gaseosas adsorbidas en la superficie de metal. Los catalizadores sólidos pueden ser porosos y están hechos de metal u óxido metálico soportado sobre una matriz sólida inerte. Este caso particular se conoce como **catálisis de contacto**. Este tipo de catalizadores son ampliamente utilizados en las refinerías de petróleo.

En el caso del catalizador de Reforming esta disponible en muchas formas y tamaños, cada uno con ventajas específicas según el surtidor. Sin embargo, un catalizador típico es por ejemplo el de anillos rashing de 5/8in\*5/8in\*3/8in conteniendo Ni 16-20% como NiO en soporte de aluminato del calcio, alúmina o una combinación de aluminato titanato de calcio. El NiO se reduce a Ni en presencia del vapor antes de usar. Los catalizadores de reformado por vapor son envenenados por azufre, arsénico, cloro, fósforo, plomo y cobre. Resultado del envenenamiento es la desactivación del catalizador; sin embargo, el envenenamiento por azufre es a menudo reversible. La reactivación se puede alcanzar quitando el azufre de la alimentación y añadiendo vapor al catalizador. El arsénico es un veneno permanente; Por lo tanto, la alimentación debe contener no más de 50 PPM de arsénico para prevenir la desactivación permanente del catalizador por el envenenamiento arsénico.

## **4.2 ESTUDIO CINÉTICO DE LAS REACCIÓN**

Una tarea del estudio cinético de las reacciones que intervienen en el proceso de reformado por vapor del gas natural es analizar los datos de velocidad y desarrollar una ley de velocidad que se pueda usar para el diseño y operación de los reactores, las leyes de velocidad en catálisis heterogénea en pocas ocasiones siguen modelos de ley de potencia y por lo tanto son inherentemente mas difíciles de formular de los datos. En tal sentido nuestro objetivo será la descripción de la reacción según un mecanismo catalítico que nos permita entender a grosso modo el comportamiento del catalizador dentro del proceso.

## **REFORMADOR**

Los procesos actuales de reformación emplean elevadas presiones, lo que los hace más económicos, pero a partir de las consideraciones del cambio de

volumen involucrado en la reformación con vapor del metano (Reacción:  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ ) puede anticiparse que las altas presiones son desfavorables al avance de la reacción. Esto es Verdad, pero al emplearse también altas temperaturas y un exceso de vapor, la reacción se desarrollará hacia la derecha. El efecto negativo del empleo de alta presión se compensa con el uso de altas temperaturas.

El empleo de las altas presiones en la reformación por vapor tienen las siguientes ventajas:

Los gases alimentados para la síntesis deben ser comprimidos antes de ser introducidos al reactor, ya que la reacción global de la reformación del metano incrementa el volumen total del gas, una compresión antes del paso de reformación, disminuye en gran medida la potencia requerida para la compresión posterior del gas de síntesis.

Los convertidores son más eficientes a altas presiones.

La reformación es realizada con un exceso de vapor, el cual es recuperado posteriormente con condensado, por tanto a mayor presión de operación, mas alta será la cantidad de calor que se puede obtener del condensado.

Los diseños para altas presiones son beneficiosos si se toma en cuenta el hecho de que el gas natural esta usualmente disponible a altas presiones.

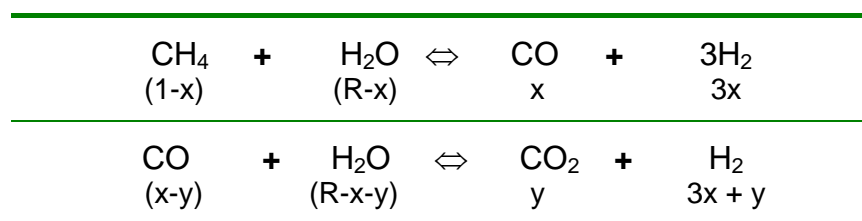
Las reacciones de reformación no han sido estudiadas completamente, solo se han logrado algunas reacciones suponiendo que el gas natural esta compuesto únicamente de metano. Una de estas relaciones es:

$$\tau = 1.6K \left( \frac{P_{\text{CH}_4} \times P_{\text{H}_2\text{O}}}{10P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \left( \frac{\text{Kg} - \text{mol} \dots \text{Me tan o}}{\text{seg} \times \text{Kg} \dots \text{Catalizador}} \right)$$

Siendo:

$$K = 1.396 \times e^{-\left(\frac{22700}{RT}\right)}$$

Las expresiones anteriores son fueron tomados de la referencia (13) y son válidas para las dos reacciones principales que ocurren en el reformador primario:



Siendo “R” la relación de moles de vapor por mol de metano alimentado. Asumiendo que las expresiones de las constantes de equilibrio para las dos reacciones serán:

$$K_1 = \frac{27x^4 P^2}{(1-x)(R-x)(R+2x)^2}$$

$$K_2 = \frac{y(3x+y)}{(x-y)(R-x-y)}$$

En las expresiones dadas, todas las presiones están en atmósferas y la temperatura en grados kelvin.

Debido al valor relativamente pequeño de la velocidad de reacción metano-vapor, la máxima conversión que se pudiera lograr a una temperatura dada de operación de reformador no es alcanzada; por lo que se debe usar un parámetro denominado temperatura de aproximación, el cual se puede definir por dos formas equivalentes:

Diferencia entre la temperatura de operación del reformador y al temperatura de equilibrio para la reacción de reformado, o

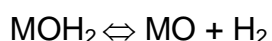
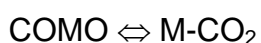
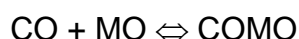
La diferencia entre la temperatura de la reacción monóxido de carbono-vapor y a la temperatura de las reacción metano-vapor.

De todo lo anterior se desprende que el parámetro temperatura de aproximación define una temperatura ficticia, la que restada a la temperatura de operación da la temperatura a la cual la composición del gas de reformado se encuentra una composición de equilibrio.

## CONVERTIDOR

Debido a que la reacción química ocurre a relativamente baja temperatura, las velocidades de transporte son grandes comparadas a las velocidades químicas y estas últimas controlan la velocidad de la reacción. Existen dos formas por las que un catalizador puede promover una reacción redox:

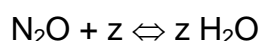
- a) El catalizador va a ser alternativamente oxidado y reducido, siendo el mecanismo: para la reacción que ocurre aquí ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ):



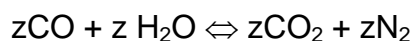
Siendo M un compuesto metálico.

- b) Los reactantes van a ser absorbidos sobre la superficie del catalizador con uno ó mas de las especies reactantes, el mecanismo será:

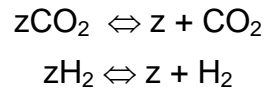
*Absorción de Reactantes:*



*Reacción:*



*Desorción de Reactantes:*



Donde z representa un sitio del catalizador o el centro activo.

Si se sabe que uno de los pasos anteriores controla la velocidad total de reacción y que todas las otras reacciones se pueden despreciarse, se puede obtener una expresión para la velocidad de la reacción.

El hecho que los pasos anteriores son generalmente combinados y no necesariamente proceden en serie o en paralelo, hace imposible frecuentemente combinarlos por simples medios; en este caso un acercamiento empírico puede satisfactoriamente cumplir los datos experimentales.

Wolfe en su libro "Catalysts Handbook" nos da una de éstas expresiones la cual se puede aplicar a éste caso:

$$-v = k \frac{(Y_{\text{CO}} - x)(Y_{\text{H}_2\text{O}} - x) - (Y_{\text{CO}_2} + x)(Y_{\text{H}_2} + x)}{K}$$

Siendo:

- Y: fracción molar a la entrada del convertidor
- X: conversión
- K: constante de equilibrio
- k: constante de la velocidad de la reacción

Los datos de la ecuación anterior fueron tomadas de la referencia (13), así mismo esta referencia encuentra otra expresión en función de la velocidad espacial, la cual se establece a partir de la integración de una relación similar a la anteriormente dada, esta última es aplicable asumiendo que el reactor trabaja isotermicamente. Como el incremento de temperatura en el reactor no es grande se puede aplicar directamente ésta última expresión a fin de evitar el engorroso cálculo a base de incrementos. Dicha expresión es:

$$\frac{k}{S_v} = -\frac{K}{S} \ln \left( \frac{(2Wx - U - S)(-U + S)}{(2Wx - U + S)(-U - S)} \right)$$

Donde:

Sv: Velocidad espacia. Volumen de gas seco que entra a condiciones estándar / volumen del catalizador ( $h^{-1}$ ).

W:  $K^{-1}$

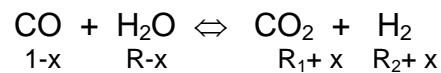
U:  $K(Y_{CO} + Y_{H_2O}) + (Y_{CO_2} + Y_{H_2})$

V:  $K(Y_{CO} - Y_{H_2O}) - (Y_{CO_2} - Y_{H_2})$

S :  $(U^2 - 4WV)^{0.5}$

k:  $e^{(15.95 - 8820/T(^{\circ}R))}(h^{-1})$

La constante de equilibrio para la reacción que ocurre en el convertidor es:



$$k = \frac{(R_1 + x)(R_2 + x)}{(1 - x)(R - x)}$$

donde:

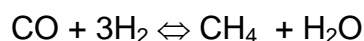
R : moles de vapor / moles de CO

R<sub>1</sub> : moles de CO<sub>2</sub> / moles de CO

R<sub>2</sub> : moles de H<sub>2</sub> / moles de CO

## METANADOR

En el metanador se remueven las trazas de CO, CO<sub>2</sub> y si lo hubiere oxígeno, las cuales son impurezas (venenos) para usos posteriores del hidrógeno. Las reacciones que ocurren aquí son:



Estas reacciones son de carácter exotérmico, pero dada su relativamente pequeña extensión de cada una de ellas, el reactor experimenta un



comportamiento adiabático. Los valores determinados para las constantes de equilibrio son:



Por lo que:

$$k = \frac{(R_1 + x)(R_2 + x)(1 - 2x + 3R + R_1 + R_2)^2}{(1 - x)3(R - x)^3 P^2}$$

Donde:

- R: moles H<sub>2</sub> / mol CO
- R<sub>1</sub>: moles CH<sub>4</sub> / moles CO
- R<sub>2</sub>: moles de H<sub>2</sub>O / moles CO
- P: Presión de sistema

#### 4.3 TIPOS DE CATALIZADOR Y CONDICIONES DE OPERACIÓN

Las plantas del hidrógeno son uno de los usuarios más extensos de catalizadores en la refinería. Las operaciones catalíticas incluyen la hidrogenación, reformado con vapor, la conversión y la metanación. El retiro del azufre y del halógeno es hecho realmente por la reacción con adsorbentes sólidos, pero se incluyen aquí como complemento.

**Purificación de la alimentación.** La vida larga del catalizador en plantas modernas del hidrógeno es atribuible en gran parte al retiro eficaz en la purificación, particularmente del azufre y cloruro de la alimentación. El gas natural típico o la otra materia de base ligera del hidrocarburo contienen rastros del H<sub>2</sub>S y del azufre orgánico. El gas de refinería puede contener los cloruros orgánicos de una unidad reformado catalítico.

En este orden para quitar dichas impurezas, es necesario primero hidrogenar la alimentación para convertir el azufre orgánico al  $H_2S$ , que entonces reacciona con el óxido del cinc: los cloruros orgánicos se convierten a HCl y reaccionan con un adsorbente alcalino-metálico. La purificación se hace en aproximadamente 700°F (370°C), desde esto da lugar al mejor uso del óxido del cinc, así como asegurar la hidrogenación completa.

*Desulfurización por Carbón Activado;*  $T^0$  superior al punto de rocío de la carga, se regenera con vapor.

*ZnO;* No se regenera, puede adsorber hasta un 30% de su peso.

**Reformado.** Debido a las temperaturas altas y la carga de calor de la reacción de reformado, el catalizador de reformado se utiliza dentro de los tubos radiantes de un horno de reformado. El catalizador está acorde a las condiciones de funcionamiento severas: hasta 1600°F (870°C), con caídas de presión típica de 40 lb/in<sup>2</sup> (bar 2.8). Para soportar estas condiciones, el portador es generalmente cerámica alúmina, aunque algunas más viejas formulaciones utilizan el aluminato del calcio.

El agente activo del catalizador de reformado es níquel, y la reacción es controlada normalmente por la difusión y transferencia térmica. El catalizador por lo tanto se hace en forma de anillos para proporcionar mayor transferencia térmica y de masa, además de una caída de presión mínima. Para promover el aumento en la transferencia de calor la mayoría de los vendedores de catalizador ahora ofrecen catalizadores especialmente formados.

Incluso con un portador de alta resistencia, la vida del catalizador es limitada tanto por la interrupción física (ensuciamiento) como por la desactivación. El completar un ciclo térmico es especialmente duro en el catalizador; cuando los tubos son calentado se dilatan y el catalizador tiende a ordenarse en el tubo, después cuando el tubo se enfría y contrae el catalizador es aplastado. Esto

puede causar vacíos al modelo en los tubos, conduciendo a los puntos calientes y en última instancia a tubos rotos.

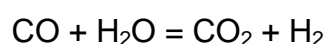
Los venenos principales son azufre y cloruros, que están presentes en cantidades pequeñas en la mayoría de las materias prima. El envenenamiento del azufre es teóricamente reversible, y el catalizador se puede restaurar a menudo a su actividad original por vaporización. Sin embargo, la desactivación puede hacer en la práctica que el catalizador recaliente y coquize, al punto que debe ser substituido.

Los cloruros son un veneno irreversible, ya que el cloro se combina con el níquel para formar el cloruro de níquel, que es volátil. El níquel emigra y recristaliza, reduciendo la actividad del catalizador.

El catalizador es también sensible al envenenamiento por metales pesados y arsénico aunque estos son raramente encontrados en materias primas.

El catalizador se provee como óxido de níquel. Durante la puesta en marcha el catalizador se calienta en una corriente de gas inerte, para finalmente llegar a la temperatura de operación con vapor. Cuando el catalizador está cerca de la temperatura normal de funcionamiento, el hidrógeno o un hidrocarburo ligero es agregado para reducir el óxido de níquel al níquel metálico. En la vaporización el catalizador oxidará el níquel, pero la mayoría de los catalizadores pueden fácilmente ser reducido.

**Conversión.** La segunda reacción importante en una planta de reformado con vapor es la reacción de la conversión (Shift Conversion):



El equilibrio es dependiente de la temperatura, bajas temperaturas favorecen altas conversiones.

Dos tipos básicos de catalizador para el convertidor se utilizan en plantas de reformado con vapor: catalizadores de conversión de alta temperatura hierro/cromo, y catalizadores de conversión de baja temperatura cobre/zinc.

**Convertidor de alta temperatura.** El catalizador de alta temperatura (HT) del convertidor opera en el rango de 600 a 800°F (315 a 430°C). Consiste sobre todo en la magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , con el óxido del cromo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  agregado como estabilizador. El catalizador se provee bajo la forma de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , y debe ser reducido, esto se logra a través del hidrógeno y monóxido de carbono en el gas de la alimentación del convertidor, y ocurre naturalmente como parte de la puesta en marcha del proceso.

Si la reacción vapor/carbón de la alimentación es demasiado bajo, el ambiente reductor es demasiado fuerte y el catalizador se puede reducir más lejos, a hierro metálico. Esto es un problema, puesto que el hierro metálico catalizará las reacciones de Fischer-Tropsch y formará los hidrocarburos. En la mayoría de las plantas de reformado por vapor esto era raramente un problema, dado que la reacción vapor/carbón del gas de proceso tomaba valores de 5 a 6, demasiado alta para la formación del hierro. En algunas plantas modernas con relaciones vapor/carbón por debajo de 3, el catalizador de conversión se convierten lentamente a hierro, teniendo como resultado cantidades significativas de hidrocarburos formadas sobre el catalizador de conversión de alta temperatura.

Para retrasar (pero no eliminar) la sobre reducción del catalizador se puede dopar con el cobre, que actúa acelerando la conversión del CO. Lo cual aumenta la actividad a temperaturas más bajas, pero también hace al catalizador sensible al envenenamiento por azufre y cloruros.

El catalizador de alta temperatura de cambio es muy durable. En su forma básica no es sensible a la mayoría de los venenos, y tiene alta fuerza mecánica. Está conforme a la sinterización termal, sin embargo, y una vez que

haya funcionado en una temperatura particular, pierde su actividad a temperaturas más bajas.

***Convertidor de baja temperatura.*** El catalizador del convertidor de baja temperatura (LT) opera a una temperatura típica de entrada de 400 a 450°F (205 a 230°C). Debido a la temperatura más baja, el equilibrio de la reacción es mejor y el CO a la salida es más bajo.

El catalizador del convertidor de baja temperatura es económico sobre todo en las plantas de reformado por vapor, que utilizan un metanador para la purificación final. La ventaja principal de la conversión adicional no es el hidrógeno adicional que se produce, si no el menor CO residual lo cual reduce la subida de temperatura (y la pérdida de hidrógeno) a través del metanador.

Las Plantas a base de PSA no usan convertidores de baja temperatura (LT), ya que cualquier partícula de CO no reaccionada será en general recuperada como combustible en el reformador. Debido a que un convertidor de LT incrementa la producción de hidrógeno para un reformador tamaño fijo, puede ser usado en las renovaciones para incrementar la producción.

El catalizador del convertidor de baja temperatura es sensible al envenenamiento por azufre y cloruro. Es también mecánicamente frágil y sensible al agua líquida, que puede causar el debilitamiento de catalizador seguido por un incrustamiento y taponado.

El catalizador se provee como óxido de cobre en un portador del óxido del zinc, y cobre el cual debe ser reducido calentándolo en una corriente del gas inerte con cantidades medidas de hidrógeno. La reducción es fuertemente exotérmica y debe ser supervisada de cerca.

**Metanador.** En plantas reformado por vapor, la purificación final del hidrógeno es por metanación dicha reacción convierte el CO y el CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>. El agente activo es níquel, en soporte de alúmina.

El catalizador tiene una larga vida, pues funciona bajo condiciones limpias y no se expone a los venenos. La fuente principal de la desactivación es por el taponamiento debido a la adherencia del CO, en las soluciones residuales.

El peligro más severo es la temperatura excesiva, debido a los altos niveles de CO o del CO<sub>2</sub>, éste puede acarrear a la interrupción del CO, averías del equipo de retiro o del tubo de escape del convertidor que apagan la reacción de conversión. El resultado de la brecha puede ser severo, puesto que la reacción del metanador produce una subida de la temperatura de 125°F por unidad porcentual (%) de CO, o 60°F unidad porcentual de CO<sub>2</sub>, mientras que la temperatura de funcionamiento normal en un metanador es aproximadamente 600°F (315°C) es posible alcanzar 1300°F (700°C) en casos de la brecha importante.

#### **4.4 CARACTERÍSTICAS DE LOS CATALIZADORES**

En esta sección se tomara como base los catalizadores Topsøe debido a la disponibilidad de los datos y a que las diferencias entre las diferentes patentes no son sustantivas.

##### **4.4.1 PURIFICACIÓN DE LA ALIMENTACIÓN:**

**Catalizador de Hydrodesulfurizacion;** El primer catalizado usado dentro de la purificación de la alimentación, usado en los casos donde la alimentación contiene sulfuro orgánico y en particular algún componente azufrado, consiste en cobalto/molibdeno sobre una amplia área superficial de alúmina usada como

soporte. Entre las principales características físicas y químicas típicas que presenta este tipo de catalizador son:

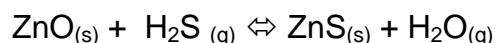
	ESTRUCTURA DEL ANILLO
NOMBRE TOPSØE	TK-250
CoO (wt %)	3.4
MoO <sub>3</sub> (wt %)	14
DIMENSIONES, OD x ID	5 x 2.5 mm
	3/16" x 3/32"
DENSIDAD SOLIDA	0.50 kg/l
	31 lbs/ft <sup>3</sup>

**Absorbedor de Cloro**; Otro de los potenciales problemas en la alimentación es la presencia de cloro, el cual puede desactivar el catalizador del reformador además de causar daños a los equipos, en estos caso es imprescindible el uso de un Absorbedor de Cloro, basado en carbonato de potasio sobre un portador activado de alúmina, este logra tener una capacidad de absorción mayor a los 18Kg de cloro por 100 Kg de catalizado fresco. Entre las principales características físicas y químicas típicas que presenta este tipo de catalizador son:

	ESTRUCTURA DEL ANILLO
NOMBRE TOPSØE	TK - 250
DIMENSIONES, OD x ID	5 x 2.5 mm
	3/16" x 3/32"
DENSIDAD SOLIDA	0.68 kg/l
	42.5 lbs/ft <sup>3</sup>
RANGO DE TEMPERATURA DE OPERACIÓN	Ambiente – 400°C/750°F

**Absorbedor de Azufre**; Finalmente es necesaria la absorción del sulfuro de hidrogeno convertido en la primera etapa de purificación de la alimentación, para esto son usados serie de absorbentes compuestos de oxido de zinc,

evaluados según las temperaturas de operación, de acuerdo a la siguiente reacción:



Entre las principales características físicas y químicas típicas que presenta este tipo de catalizador son:

NOMBRE ASIGNADO POR H. TOPSØE A/S	HTZ 3	HTZ4	HTZ5
FORMA	CILINDRICA	CILINDRICA	CILINDRICA
DIMENSION DEL DIAMETRO	4 mm	4 mm	4 mm
LARGO	4 - 8 mm	4 - 8 mm	4 - 8 mm
ZnO (wt %)	> 99	87 - 90	>99
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt %)	<1	Balance	<1
MAX ABSORCION DE SULFURO	3/16" x 3/32"		3/16" x 3/32"
Kg S / 100 kg HTZ (lbs S / 100 lbs)	39	35	39
Kg / m <sup>3</sup> (lbs/ft <sup>3</sup> )	510 (31.5)	430 (27)	390 (24)

En esta sección cabe mencionar que el mayor porcentaje de alúmina, en el caso del catalizador nombrado como HTZ4 permite la absorción el azufre cuando este, esta presente como carbonil sulfuro según la siguiente reacción  $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ , siendo la húmeda presente en la alimentación suficiente para el desarrollo de la reacción.

#### 4.4.2 REFORMADO

El catalizador de reformado es Níquel (Ni) soportado en Alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en el caso de Gas Natural y SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para el caso de nafta. En la serie Topsøe de catalizadores para reformado, estos son de níquel usando como portador una cerámica de aluminato de magnesio y calcio teniendo como promotor oxido de potasio, agregando una protección adicional a la formación de carbón, conocido también como catalizador de reformado alcali-promovido.



Entre las principales características físicas y químicas típicas que presenta este tipo de catalizador son:

NOMBRE ASIGNADO POR H. TOPSØE A/S	CATALIZADORES DE BAJA ALCALINIDAD		CATALIZADORES DE ALTA ALCALINIDAD	
	RK- 2211	RK - 201	RK- 211	RK- 2002
NiO (WT %)	Pre-reducido	> 15	Pre-reducido	> 15
Ni (WT %)	>10	-	>10	-
SiO <sub>2</sub> (WT %)	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2
K <sub>2</sub> O (wr %)	> 0.3	> 0.3	> 1.0	>1.0
Portador	Balance	Balance	Balance	Balance

#### 4.4.3 CONVERTIDOR

En el caso de los catalizadores de conversión, estos están divididos en catalizadores de alta y baja temperatura.

En el caso de los **catalizadores de alta temperatura** están compuestos por óxidos de hierro (Fe) y cromo (Cr). Topsøe presenta dentro de este arreglo para los catalizadores de alta tempera una pequeño lecho de material inerte como es el caso de aluminato de magnesio (TK – 20) que protege al catalizador, la caída de presión y mejora la distribución del material (SK-201-2) según las siguientes características:

NOMBRE ASIGNADO POR H. TOPSØE A/S	CATALIZADORES DE CONVERSIÓN DE ALTA TEMPERATURA	
	LK-821-2	LK- 823
COMPOSICIÓN	hierro / cromo y oxido de cobre	Aluminato de magnesio
Rango de temperatura de operación	320 – 500 °C 610 – 930 °F	320 – 500 °C 610 – 930 °F
Rango de presión de operación	10 – 55 kg/cm <sup>2</sup> g 140 – 780 psig	10 – 55 kg/cm <sup>2</sup> g 140 – 780 psig
FORMA	tabletas	Cilindro de 7 huecos

En el caso de los **catalizadores de baja temperatura** están compuestos por óxidos de cobre (CuO) y óxidos de zinc (ZnO) coprecipitados en alúmina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Topsøe presenta dentro de esta serie de catalizadores de baja temperatura según las siguientes características:

	CATALIZADORES DE CONVERSIÓN DE ALTA TEMPERATURA	
NOMBRE ASIGNADO POR H. TOPSØE A/S	LK-821-2	LK- 823
COMPOSICIÓN	cobre / óxido de zinc alúmina	Cobre / óxido de zinc Alúmina Promotor - Cesio
CONTENIDO DE COBRE	40	40
Rango de temperatura de operación	185 – 275 °C 365 – 530 °F	185 – 275 °C 365 – 530 °F
FORMA	tabletas	tabletas

#### 4.5 CONSIDERACIONES Y SELECCIÓN DEL CATALIZADOR

**Coquefacción del catalizador de reformado.** La coquefacción del catalizador del reformador es el problema más característico de en una planta del hidrógeno. Mientras que este puede ser similar en aspecto al ensuciamiento encontrado en los cubos del calentador de otras unidades, las precauciones adicionales son necesarias aquí.

Una razón importante de la alta confiabilidad en unidades modernas es la reducción en la coquefacción del catalizador. Esto es debido a los avances en tecnología del catalizador y en diseño del reformador.

Mientras que, corrientes ligeras ricas en metano tales como gas natural o gas ligero de refinería, sean las alimentaciones más comunes en las plantas de hidrógeno no es a menudo un requisito, sin embargo si lo es para procesar una variedad de materias, más pesadas, incluyendo el LPG y la nafta. Pero debido a variaciones estacionales en el precio de la materia prima, una fuente

interrumpible de gas natural, o recirculación en una unidad de producción de gas las variaciones de la materia prima pueden también ser inadvertidas por ejemplo, los cambios en la composición de los gases de salida de la refinería provenientes de otras unidades.

Al usar materias prima más pesadas en una planta del hidrógeno, la preocupación primaria es coquefacción del catalizador del reformador. También habrá generalmente una reducción de pequeña capacidad debido al carbón adicional en la materia prima y el vapor adicional requerido. Esto aumenta la carga en el convertidor y el CO<sub>2</sub> removido de la sección del retiro de la planta. El tamaño de este efecto dependerá de las materias primas usadas y de la planta real. La coquefacción sin embargo es la preocupación más inmediata puesto que puede evitar que la planta funcione.

La coquefacción ocurre con mayor probabilidad de la mitad en adelante del tubo, donde están la temperatura alta y el contenido del hidrocarburo es mayor. En esta región, los hidrocarburos pueden craquisarse y polimerizarse más rápidamente que el coque, que es removido por la reacción con vapor o hidrógeno. Una vez que se desactive el catalizador, la temperatura empieza a aumentar y la coquefacción se acelera. Un plano más lejano son los tubos donde se encuentra la menor reacción hidrocarburo-hidrógeno (HC/H<sub>2</sub>), allí es menor el riesgo de la coquefacción. La coquefacción depende en gran parte del equilibrio entre la actividad del catalizador y la entrada del calor; un catalizador más activo produce más hidrógeno a una temperatura más baja, reduciendo el riesgo de la coquefacción. La entrada uniforme de calor es especialmente importante en esta región del tubo de catalizador, puesto que cualesquier falla en el catalizador o variación de la actividad del catalizador pueden producir puntos calientes localizados, lo cual puede conducir a la formación de coque o fallas en el tubo.

El coque es el resultado de la formación de puntos calientes en los tubos del catalizador, y puede producir los patrones característicos conocidos como cuello de jirafa o cola de tigre. Este aumenta la caída de presión, reduce la

conversión del metano, y puede causar fallas en el tubo. La coquefacción puede ser aliviada parcialmente aumentando la relación vapor-hidrocarburo para cambiar las condiciones de la reacción, pero la solución más eficaz es sustituir el catalizador del reformador por uno especialmente diseñado para alimentaciones más pesadas.

Además para las reacciones de reformado y conversiones el proceso de reformado catalítico una serie de reacciones secundarias ocurren. La mayor parte de éstos incluyen la producción o el retiro del carbón. El carbón se forma continuamente en el catalizador, pero reacciona ordinariamente con el vapor más rápido que el que tarda en acumularse. Alimentaciones más pesadas producen más carbón. A menos que se cambie las condiciones de proceso o el catalizador, el carbón puede acumularse.

El catalizador estándar del reformado de metano es el níquel en un portador de cerámica de alfa-alúmina. La alúmina es ácida; lo cual promueve el craqueo del hidrocarburo y puede formar coque con alimentaciones más pesadas. Algunas formulaciones del catalizador utilizan un mineral sintético de magnesia/alúmina que sea más neutral que el alfa-alúmina. Esto reduce el agrietamiento en el portador, y permite que materias primas algo más pesadas sean utilizadas: típicamente en el rango de GLP. Las desventajas a este acercamiento incluyen dificultad en la reducción del catalizador a menos que haya una fuente de hidrógeno en el gas reductor, y del daño posible al catalizador por la hidratación del catalizador durante el arranque.

La resistencia adicional a la coquefacción puede ser alcanzada agregando un promotor del álcali típicamente una cierta forma de potasa (KOH), al catalizador. Además de reducir la acidez del portador, el promotor cataliza la reacción del vapor y del carbón. Mientras que el carbón continúa siendo formado, se quita más rápidamente del que se puede acumular. Este acercamiento se puede utilizar con nafta como materias primas hasta un punto de vaporización de 350°F (180°C).

Bajo condiciones de arranque, en un reformador, la potasa es volátil y se incorpora en el catalizador como un compuesto más complejo que hidroliza lentamente para lanzar el KOH. El catalizador promovido se utiliza solamente por la mitad superior de los tubos del catalizador, puesto que aquí es donde están los más altos contenidos del hidrocarburo, y la posibilidad de coquefacción. Además esto guarda la potasa fuera de la pieza más caliente del tubo, reduciendo la migración de la potasa.

El catalizador alcalizado permite el uso de una amplia gama de materias primas, pero tiene desventajas. Además de la migración posible de la potasa. La cuál se puede reducir al mínimo por diseño y la operación apropiada. El catalizador es también algo menos activo que el catalizador convencional.

***Pre-reforming.*** Otra opción para reducir el coque en reformadores de vapor es utilizar un pre-reformador. Esto utiliza una cama fija de catalizador muy activo, funcionando a una temperatura más baja, desde el arranque del reformador. Se seleccionan las temperaturas de entrada de modo que haya el riesgo mínimo de coquefacción. El gas que sale del pre-reformador contiene solamente el vapor, el hidrógeno, los óxidos del carbón, y el metano. Esto permite que un catalizador estándar del metano sea utilizado en el horno del reformador. Este acercamiento se ha utilizado con materias prima hasta el kerosene ligero. La desventaja a este acercamiento es la necesidad de un reactor separado de pre-reformador y un más complicado tren de precalentamiento.

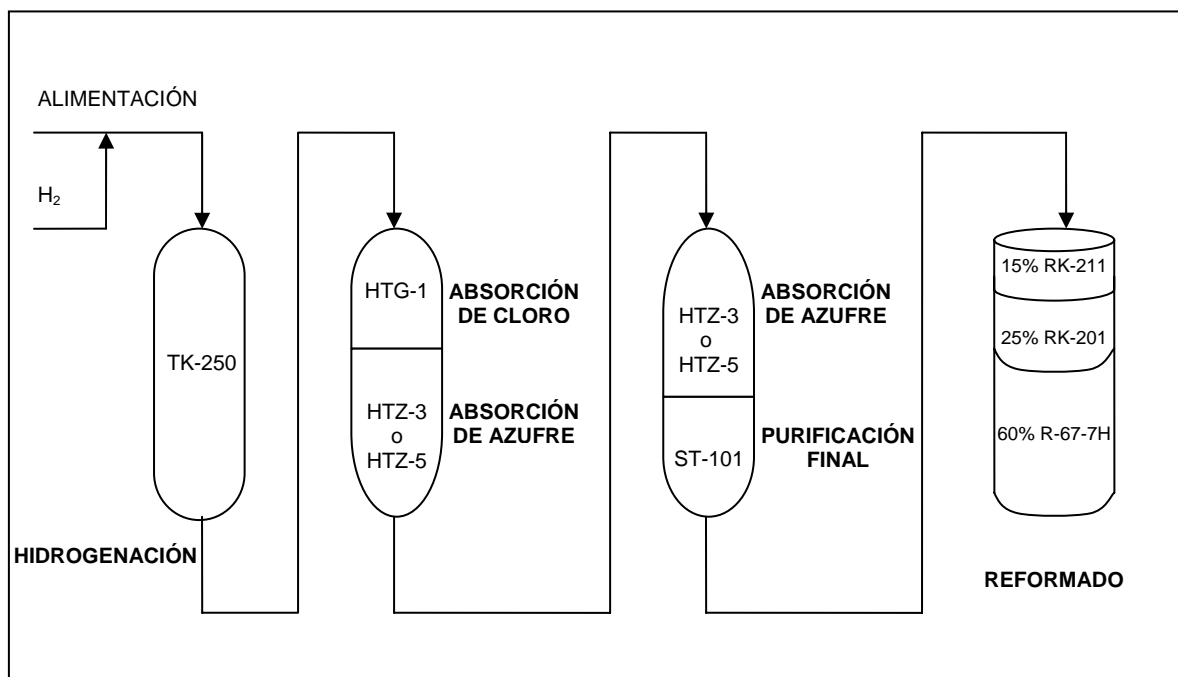
Desde el gas que sale tratado del pre-reformador y el riesgo de coquefacción es reducido, esto hace también al reformador por encendido más “tolerante”. Lo cual puede compensar hasta cierto punto para las variaciones en actividad del catalizador y el flujo del calor en el reformador primario.

Además de su uso para la flexibilidad de la materia prima, un pre-reformador puede ser utilizado para reducir el consumo del combustible y la producción del vapor del reformador. Puesto que el gas de salida del pre-reformador no contiene hidrocarburos más pesados, puede ser recalentado a una temperatura

más alta que la materia prima original sin el riesgo de la formación del carbón. Las altas temperaturas reducen el consumo del calor radiante y de combustible, así como la producción del vapor.

En la practica, la **selección del catalizador**, dependerá directamente de las condiciones de operación del proceso, del tipo de carga a emplear y la pureza requerida para el producto, debido a ello dentro de un esquema ideal, desarrollaremos simplemente lo que seria la disposición típica del los catalizadores en el proceso de producción de hidrogeno, siempre tomando como referencia información técnica de Haldor Topsøe A/S:

### CONFIGURACIÓN DE LOS CATALIZADORES EN LA PRODUCCIÓN DE HIDROGENO TECNOLOGÍA HALDOR TOPSOE A/S



## CAPÍTULO V

### Localización de la Planta

#### 5.1 GENERALIDADES DEL ÁREA DE ESTUDIO

El marco global del presente estudio esta directamente relacionado: al diseño, adquisición de bienes, construcción, montaje y puesta en marcha de un conjunto de unidades destinadas a la generación de hidrógeno para su integración hacia un nuevo esquema de refinación y se desarrollará dentro del territorio peruano, seleccionando en este, la ubicación estratégica que guarde el mayor equilibrio económico, social y medioambiental entre las diversas zonas geográficas del país.

Por tanto, el análisis y desarrollo del proyecto debe cumplir, ampliamente, con la normativa legal, nacional e internacional, asociada al diseño, construcción y puesta en marcha de una planta de generación de hidrógeno; sin dejar de lado la normativa asociada a los aspectos ambientales generados a partir de sus actividades, productos y servicios.

El territorio peruano tiene una superficie continental de 1.285.215,60 km<sup>2</sup> de superficie, lo que representa el 0.87% del planeta, que se distribuyen en región costeña 136.232,85 km<sup>2</sup> (10,6%), región andina 404.842,91 km<sup>2</sup> (31,5%) y región amazónica 754.139,84 km<sup>2</sup> (57,9%); el extremo septentrional del territorio peruano se encuentra el río Putumayo a 0°02'00" latitud sur, el extremo meridional se encuentra a orillas del mar en Tacna a 18°21'00" latitud sur; el extremo oriental está en el río Heath en Madre de Dios a 68°39'00" longitud oeste y el extremo occidental se encuentra en Punta Balcones en Piura a 81°19'35".

El Perú es uno de los once países independientes de América del Sur. Se localiza en la parte central y occidental de esta parte de América, lo cual le

otorga una extensa zona litoral, estratégica en la salida al pacífico, potencial para el desarrollo comercial marítimo y la integración al comercio mundial globalizado.

De otro el Perú limita por el norte: con Ecuador y Colombia, por el sur: con Chile, por el este: con Brasil y Bolivia. Países cuya integración pueden constituir un eje de desarrollo socioeconómico importante en Sudamérica.

Geográficamente el Perú es un país joven en gran parte de su territorio. El 42% de su superficie, el sistema andino y la costa, surgió en la Era Mesozoica, hace 130 a 65 millones de años, producto de los levantamientos tectónicos suscitados por la subducción de la placa de Nazca en la placa Sudamericana. Dada la diversidad geográfica simultánea de nuestro país se cuenta con tres zonas estrechamente marcadas: Costa, sierra y selva, siendo la zona costeña el principal foco de interés para nuestro estudio, por las ventajas inherentes que ofrece su ubicación para el comercio mundial.

## **5.2 MARCO TEÓRICO LEGAL APLICABLE**

El estudio de una planta de generación de Hidrógeno se encuentra incluida dentro del ámbito de aplicación del Sector de Energía y Minas, el cual está integrado por el Ministro de Energía y Minas como Organismo Central Rector del Sector, por las Instituciones Públicas Descentralizadas y por las empresas y personas naturales dedicadas a las actividades a que se refiere a recursos energéticos y mineros del país, así como las actividades destinadas al aprovechamiento de tales recursos.

Por ende, las empresas que desarrollen actividades con hidrocarburos deben cumplir con las disposiciones de la ley orgánica de hidrocarburos (Ley N°. 26221), publicada el 20/08/2003, la cual mantiene su vigencia por mandato de la Tercera Disposición Final de la Ley N° 26821, Ley Orgánica para el



Aprovechamiento Sostenible de los Recursos Naturales, publicada el 26/06/1997.

En tal sentido la ejecución del proyecto, también, esta sujeto al cumplimiento de los lineamientos establecidos por el OSINERG, el cual tiene como objetivo general procurar que las entidades de los sub-sectores de electricidad e hidrocarburos, brinden al usuario, servicios y/o productos en las mejores condiciones de calidad, seguridad, oportunidad y precio, verificando el cumplimiento de sus obligaciones técnicas, legales y las derivadas de los contratos de concesión, en la realización de dichas actividades, cautelando la adecuada conservación y protección del medio ambiente.

En general el conjunto de normas legales asociadas a la aplicación de este estudio son:

- Ley de Organización y Funciones de PERUPETRO S.A. (Ley N° 26225).
- Ley de la Empresa Petróleos del Perú - PETROPERU (Decreto Ley N° 43).
- Ley de Fortalecimiento y Modernización de la Empresa Petróleos del Perú – Petroperu S.A. (Ley N° 28840).
- Ley de Promoción del Desarrollo de la Industria del Gas Natural (Ley N° 27133).
- Reglamento de Normas para la Refinación y Procesamiento de Hidrocarburos (D.S. N° 051-93-EM).
- Reglamento de Seguridad para el Almacenamiento de Hidrocarburos (D.S. N° 052-93-EM)
- Reglamento de Distribución de Gas Natural por Red de Ductos (D.S. N° 042-99-EM) y su modificación (D.S. N° 053-99-EM).
- Decreto Supremo que establece Normas para Promover el Consumo Masivo el Gas Natural (D.S. N° 063-2005-EM).
- Ley de Promoción del Desarrollo de la Industria del Gas Natural (Ley N° 27133)

### 5.3 MARCO LEGAL AMBIENTAL APLICABLE

El crecimiento del interés mundial de la degradación paulatina de los recursos naturales ha determinado que tanto las naciones industrializadas como gran parte de las que se encuentran en vías de desarrollo hayan incorporado procedimientos de evaluación de impacto ambiental y social, como instrumentos de planificación y decisión, para obras o emprendimientos con potenciales implicancias sobre el medio ambiente físico, natural y social.

En este sentido, la república del Perú, al igual que otros países latinoamericanos, cuenta con una profusa legislación en materia ambiental, incorporado a su marco jurídico mayoritariamente a partir de la década del '90.

Es necesario destacar, en esta sección, la importancia que constituyen los estudios de impacto ambiental (EIA) y social (EIS) en la implementación del proyecto. Estos son una herramienta moderna para orientar los proyectos hacia el logro de sus objetivos mediante el camino ambientalmente óptimo, dentro de lo razonable económicamente.

Las empresas que desarrollan actividades con hidrocarburos deben cumplir con las disposiciones de protección ambiental, que fueron aprobadas mediante el Decreto Supremo N° 046-93-EM, "Reglamento para la Protección Ambiental en las Actividades de Hidrocarburos" (publicado el 12/11/93).

El reglamento de Protección Ambiental en las Actividades de Hidrocarburos establece obligaciones específicas que deben ser cumplidas por las empresas del Sector Hidrocarburos, Por ejemplo indica que dichos titulares tienen la obligación de evitar que los elementos o sustancias que puedan afectar el ambiente sobrepasen los límites máximos permisibles establecidos. Sobre este tema, el Sector Hidrocarburos cuenta con sólo algunos límites máximos permisibles establecidos para emisiones y efluentes.

Asimismo, de manera complementaria, el Código del Medio Ambiente y los Recursos Naturales, dispone el Artículo 73° que el aprovechamiento

energético, su infraestructura, transporte, transformación, distribución, almacenamiento y utilización final, deben realizarse sin ocasionar contaminación del suelo, agua o aire. Cabe destacar que el Código del Medio Ambiente es aplicable a las operaciones de hidrocarburos y, al caso en particular por la jerarquía de esta norma, en virtud de la cual el propio reglamento ambiental de hidrocarburos se reconoce expresamente su subordinación a las disposiciones del Código.

Para el cumplimiento de los objetivos trazados en el Reglamento para la Protección Ambiental en las Actividades de Hidrocarburos y el de las obligaciones que deben cumplir todas las personas por la actividades de hidrocarburos que realicen, en la norma se establecieron algunos instrumentos de gestión ambiental, a través de los cuales las empresas comprendidas en su ámbito de aplicación, adoptaran o deben adoptar sus respectivos compromisos de protección ambiental.

En este sentido, se establecieron los siguientes instrumentos:

- Estudios de Impacto Ambiental Preliminar (EIAP).
- Estudios de Impacto Ambiental (EIA).
- Programa de Adecuación y Manejo Ambiental (PAMA).

Como se sabe, los dos primeros son herramientas para la protección ambiental ante el inicio de cualquier actividad de hidrocarburos o ampliación de las mismas y el PAMA se aplica para la adecuación de las actividades en curso a la fecha de aprobación del Reglamento.

De esta manera, las normas legales que aplican al medio ambiente en el desarrollo de este estudio son:

- Ley General del Ambiente (Ley N° 28611)
- Ley Marco del Sistema Nacional de Gestión Ambiental (Ley N° 28245).

- Reglamento de Protección Ambiental en las Actividades de Hidrocarburos Decreto Supremo N° 046-93-EM
- Reglamento de protección Ambiental en las Actividades de Hidrocarburos (D.S. N° 015-2006-EM)
- Decreto Supremo que Establece las Disposiciones para la Prestación del Plan Ambiental Complementario – PAC por parte de las empresas realicen actividades de Hidrocarburos (D.S. N° 002-2006-EM)
- Ley General de Residuos Sólidos (Ley N° 27314).
- Reglamento de Estándares Nacionales de Calidad Ambiental del Aire (D.S. N° 074-2001 PCM; 24/06/2001).
- Resolución Directoral que determina los Niveles Máximos Permisibles para Efluentes Líquidos Producto de Actividades de Explotación y Comercialización de Hidrocarburos (R.D. N° 008-97-EM/DGAA; 17/03/1997)
- Ley que regula el contenido de azufre en el combustible Diesel (Ley N° 28694)

#### **5.4 ÁREAS SELECCIONADAS**

Para seleccionar la localización de la planta de generación de hidrógeno debemos tomar en consideración principalmente la disponibilidad de materia prima guardando un equilibrio, además, entre las siguientes condiciones:

- Características de la ubicación
- Mercado comercial
- Baja tasa de servicios
- Medio de transporte
- Eliminación de Efluentes o Residuos

- Disponibilidad de mano de obra
- Factores relacionados con la comunidad

En teoría, son necesarios amplios estudios para identificar el lugar adecuado de instalación de un proyecto que implica la construcción de una planta, pero en nuestro caso, debido a la necesidad de un nuevo esquema de refinación a raíz de un nuevo marco legal, menos benevolente en materia ambiental, coincidirá inicialmente con la ubicación de las refinerías de la costa del Perú.

Como resultado de este análisis y comprendidos dentro del sector estatal el proyecto de una planta generadora de hidrogeno para ser asociada a las nuevas unidades de conversión se desarrollara seleccionando, inicialmente, dos lugares potenciales para efectuar investigaciones mas detalladas:

- **Área N° 1** – Costa Norte del Perú / Refinería Talara
- **Área N° 2** – Costa Centro del Perú / Refinería Conchan

#### **5.4.1 ÁREA N° 1 — COSTA NORTE DEL PERÚ / REFINERÍA TALARA**

##### **5.4.1.1 TALARA – PIURA**

Talara, provincia de Piura, conocida como “capital de la petroquímica” cuenta con un importante puerto petrolero que llego a producir mas del 90% del petróleo peruano, en esta provincia se encuentra ubicado una de las mas importantes refinerías del petróleo “Refinería Talara” y la mayor planta de almacenamiento de crudo de la costa norte, además cuenta con una numerosa flota pesquera.

En la cercana localidad de negritos se explotan varios yacimientos petrolíferos bajo la modalidad de terceros al igual que en gran parte de la costa norte y el zócalo continental, cuenta con una zona de yacimiento de gas natural asociado

que aunque son explotados industrialmente para la generación eléctrica, gran parte que es reinyectada a los pozos puede integrarse como materia prima para una planta de hidrógeno probablemente ubicada en este lugar.

Una razón importante para seleccionar esta zona es la industria emergente que posee en el aspecto petrolero y de fertilizantes, pudiendo ser el inicio de una zona industrial de refinación y petroquímica, además de la salida al océano pacífico que ofrece su ubicación, por ser una ciudad costera, pudiendo desde ahí iniciarse la distribución de combustibles a todo el litoral peruano e internacionalmente a países de zona latinoamericana y el resto del mundo a través del canal de Panamá, aprovechando el muelle de carga ubicado en la Refinería Talara – bahía Talara.

Debido a la estrecha interrelación de este proyecto con la producción de un diesel de contenido de azufre mínimo, y en especial a su acción combinada en el medio social, se debe adoptar una política estratégica para ganar nuevos mercados próximos a la zona de influencia.

#### **5.4.1.2 REFINERÍA TALARA**

La Refinería Talara está ubicada en la ciudad de Talara, Departamento de Piura, a 1 185 km al Norte de Lima. La capacidad actual de procesamiento es de 62.0 MBD, siendo la segunda de mayor refinación del país.

El área que abarca la refinería es de 128,9 hectáreas, siendo sus límites:

- Por el sur, el área residencial de Punta Arenas.
- Por el oeste y el norte, con la Bahía de Talara.
- Por el este con la Av. "G" de la ciudad.

En la zona sur-este se encuentran los tanques de almacenamiento, y en la franja occidental, distribuidas en la dirección sur-norte se encuentran ubicadas las principales Unidades de Procesos: Unidad de Destilación Primaria, Unidad

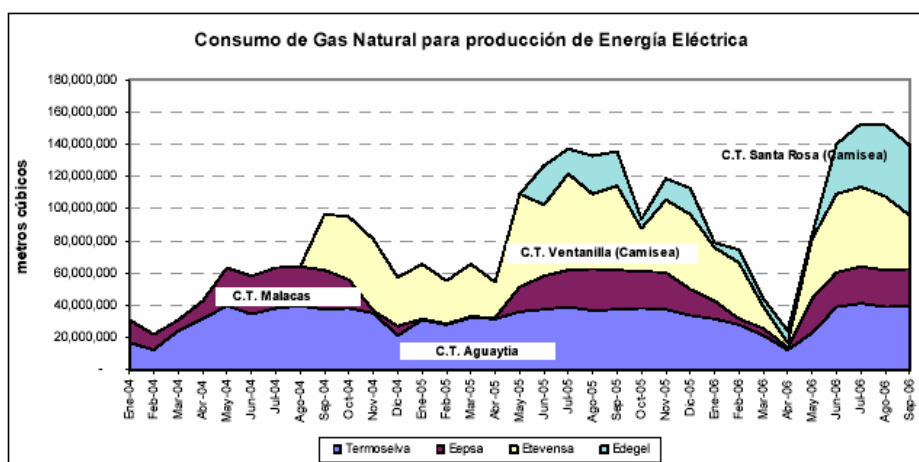
de Destilación al Vacío, Complejo de Craqueo Catalítico, Servicios Industriales y la Planta de Vacío II.

Cuenta además, en la bahía de Talara, con el nuevo Muelle de Carga Líquida; embarcadero para carga y descarga de multiproductos, desde GLP hasta Petróleos Industriales.

### 5.4.1.3 MATERIA PRIMA

Actualmente en el área de Talara se usa el gas natural como combustible en la industria y en la generación eléctrica. La Empresa Eléctrica de Piura (EEPSA), que cuenta con una potencia instalada de 150 MW, opera con un promedio de 61,4 MW, como consecuencia del despacho económico, entregando energía eléctrica al Sistema Interconectado Centro Norte (SICN). La central termoeléctrica de EEPSA, cuando opera por sobre los 30 MW, viene desplazando a otras centrales del SICN y, en consecuencia, el consumo global de gas asciende aproximadamente al 25 MMPCD en periodos de mayor consumo. (grafico 5.1)

Grafico 5.1



Fuente: MEM/DGE/DPE

En lo que respecta al sector industrial, se considera que el área de Talara no experimentará mayor cambio en el consumo, mientras no se ejecute proyectos que incluyan el consumo de este recurso. En la actualidad Refinería Talara viene consumiendo parte del gas para el uso como combustible para sus unidades de procesamiento, consumo que asciende a 6.22 MMPCD.

El cuadro 5.1 muestra aproximadamente el consumo de Gas Natural, efectuado por Refinería Talara según su reporte anual.

Cuadro 5.1

**Reporte de Consumo de Gas Natural y Gas Seco en RFT desde 2001 hasta agosto 2006**

EN MMPCD

Año	Gas Natural		Gas Ácido	Gas Prop/But
	Vol. Real	Vol. Fact.	Vol. Real	Vol. Real
2001	6,18	7,60	4,14	0,00
2002	6,22	7,57	4,43	0,02
2003	6,27	6,58	4,35	0,01
2004	5,84	6,57	5,65	0,02
2005	6,36	6,60	6,42	0,01
a agosto 2006	6,46	6,79	5,37	0,01
<b>Prom. (2)</b>	<b>6,22</b>	<b>6,66</b>	<b>5,81</b>	<b>0,01</b>

Para determinar el promedio de consumo anual, se considera únicamente los tres últimos años, debido a que a partir del año 2004 entró en operación el Proyecto "Reemplazo de Equipos y Mejoras en UDP/UDV".

Finalmente la producción total de Gas Natural en la zona norte del país asciende a 95.01MMPCD de los cuales solo el 50% (47.5 MMPCD) no es consumido y por el contrario se reinyecta al reservorio. (ver Cuadro 2.3).

Gran parte de esta producción es gas asociado, operada por PETROTECH desde 1194; existe además una potencial fuente de gas natural identificada por la empresa BPZ Energy en el lote Z-1, quien presenta expectativas de exportar este gas a la zona de Ecuador.



#### **5.4.1.4 MERCADO COMERCIAL**

Debido a que el proyecto está estrechamente relacionado con el tratamiento y la comercialización de diesel 2, conviene rescatar que el mercado comercial de hidrocarburos y derivados de hidrocarburos en esta zona se encuentra muy desarrollado, debido principalmente a la alta capacidad de producción instalada en Refinería Talara, la cual procesa aproximadamente 17 MBDC de Diesel 2, de los cuales Piura consume solo 1.79 MBDC y el resto es distribuido a nivel nacional.

No hay que dejar de incluir dentro de las posibilidades de ampliación, el comercio internacional del diesel 2 con bajo contenido de azufre, el cual se generaría producto del tratamiento con hidrógeno; esto significa aprovechar la proximidades de esta área al canal de Panamá y con esto la facilidad de integración al mercado mundial.

#### **5.4.1.5 MEDIO DE TRANSPORTE**

El medio de transporte del Gas Natural como materia prima se desarrolla por ductos, mientras que el hidrógeno es producido insitu e interconectado a las operaciones que requieran de este producto. En el caso del comercio, y relacionándolo una vez más con el tratamiento del Diesel 2, el transporte de este último será vía marítima, cabe recordar que siempre el transporte de un hidrocarburo líquido presenta mayor facilidad que aquellos combustibles gaseosos, un caso representativo es el transportar diesel hacia una zona específica para su Hidrotratamiento ó compararlo al transporte del hidrógeno de una zona alejada hacia esta.

El medio de transporte del diesel dentro del sector se realiza a través de camiones cisternas, siendo este medio el de menor significancia por el grado de consumo en la zona, aunque se cuenta con una infraestructura vial existente constituida principalmente por la Panamericana Norte.

#### 5.4.1.6 ELIMINACIÓN DE EFLUENTES Y RESIDUOS

El objetivo de esta parte del estudio, está referido a la caracterización química ambiental de la zona en estudio y es a partir de realización de muestreos y análisis en suelo, agua y aire, que se determinará el nivel de afectación.

Los principales efluentes de una planta de Hidrógeno son CO<sub>2</sub> y agua de procesos, aunque para esto existen un gran numero de controles que puede llevarse en la refinería, estos deben guardar conformidad con los códigos vigentes; en este sentido los niveles máximos de efluentes permitido al agua y aire son:

- Niveles máximos permisibles de emisiones de efluentes líquidos para las actividades de hidrocarburos.

<u>Parámetro</u>	<u>Valor en cualquier momento</u>	<u>Valor Promedio anual</u>
pH	> que 5.5 <que 9	> que 5.5 < que 9
Aceites y grasas (mg/l) para vertimiento al mar	50	30
Aceites y grasas (mg/l) para vertimiento en aguas continentales	30	20
Bario	5.0	3.0
Plomo	0.4	0.2

- Piura se encuentra catalogada como una zona de atención prioritaria, según el DS N° 074-2001-PCM, el cual evalúa los Estándares Nacionales de Calidad Ambiental del Aire. Estas zonas son zonas que por su concentración o densidad poblacional o por sus características particulares, como la concentración o desarrollo intensivo de actividades socioeconómicas, presenta impactos negativos sobre la calidad de aire.

### **Cuadro 5.2**

#### **Estándares Nacionales de Calidad Ambiental del Aire\***

<u>Contaminantes</u>	<u>Periodo</u>	<u>Forma del Estándar</u>	
Dióxido de azufre	Anual	80	Media aritmética anual
	24 horas	365	NE más de 1 vez al año
Monóxido de carbono	Anual	1000	Promedio móvil
	24 horas	30000	NE más de 1 vez al año
Dióxido de Nitrógeno	Anual	100	Promedio Aritmético
	24 horas	200	NE más de 24 veces al año

Fuente : DS N°074-2001-PCM

NE: No exceder / (\*) No se incluyen todo el contenido

#### **5.4.1.7 DISPONIBILIDAD DE MANO DE OBRA**

La población económicamente (PEA) activa de la provincia de Talara representa el 54%, mientras que la PEA a nivel provincia representa en promedio el 91.6%, no obstante este alto porcentaje de población ocupada la población adecuadamente ocupada solo representa el 14% de la PEA.

De esta manera se puede contar con obreros, a partir de las zonas aledañas a la Refinería Talara, en la ciudad y en general el departamento de Piura. En lo referido a mano de obra calificada cierta parte se encuentra centralizada en la capital por lo que debe considerarse, además de los costos de salario, costos de transporte y estadía. De otro lado se cuenta personal técnico, de entre las mismas operaciones y de las regiones aledañas al departamento de Piura.

#### **5.4.1.8 FACTORES RELACIONADO CON LA COMUNIDAD**

La provincia de Talara tiene una población aproximada de 140.000 habitantes, las condiciones de pobreza de esta población no son diferentes a la tendencia general de más de la mitad de la población nacional, es decir son pobres,

aunque la pobreza extrema no el signo de la mayoría de la población de esta área, debido a los niveles de escolaridad alcanzados por su población y las condiciones medias de infraestructura de las viviendas. De este modo la densidad poblacional de la provincia Talara es de 54 hab/Km<sup>2</sup>, de la cual el 99% se encuentra en el área urbana

### **Impactos socioeconómicos:**

La población de Talara muestra una percepción positiva al desarrollo de la industria petroquímica en su región, debido a que dicha zona se encuentra familiarizada a la exploración y comercialización de petróleo, lo cual es un indicador positivo en el análisis del proyecto de construcción de una planta de producción de hidrógeno.

Dentro de los principales impactos positivos para la población se encuentra la generación de empleo y mejoramiento de la productividad, lo cual se reflejara en la mejora de ingresos, aumento de la canasta familiar, desarrollo del comercio debido a un mayor poder adquisitivo.

En cierta etapa del proyecto aumentaría la actividad migrativa, dinamizando los servicios en hoteles, hostales, hospedajes, restaurantes, lo cual absorbe significativa cantidad de mano de obra.

### **Impactos en la salud y educación:**

El incremento del CO<sub>2</sub>, debido a que las reacciones propias del proceso requieren de altas temperaturas y por ende el mayor consumo de combustibles en los hornos, puede ocasionar enfermedades respiratorias en las zonas aledañas a la planta, aunque se prevea minimizar al máximo, estos efectos siempre están asociados al desarrollo industrial.

No se conocen otros impactos en salud ni educación, mas que las posible mejoras en la atención e infraestructura debido al incremento de ingresos recaudados por el municipio, se considera también la existencia de un intercambio cultural debido a la presencia de foráneos.

## **5.4.2 ÁREA Nº 2— COSTA CENTRO DEL PERÚ / REFINERÍA CONCHAN**

### **5.4.2.1 LURÍN – LIMA**

Lurín, distrito de Lima, departamento del mismo nombre, conocida como “distrito ecológico de Lurín” es una zona agrícola y cuenta con una zona industrial donde se encuentra una de la principales refinerías del país Refinería Conchan, el mismo que cuenta con un amarradero de bollas para carga y descarga de hidrocarburos líquidos.

De la zona aledaña a refinería conchan, gran parte está ocupado por chacras, asentamientos humanos (del lado Este), centros recreacionales, y otros que tienen uso industriales: fábricas, depósitos industriales, y granjas avícolas; mientras que en la zona de playa aledaña, existe un muelle de cemento perteneciente a terceros.

De la zona de playa, el uso humano es limitado, aunque se observa pescadores artesanales usando redes para pescar lisa y pejerrey en desembocadura del río Lurín y otros desde botes a lo largo de la costa. Las playas cercanas tiene bajo uso recreativo; sin embargo a cierta distancia se encuentran, reservas nacionales como: Los Pantanos de Villa y algunos centros arqueológicos como el Oráculo de Pachacamac.

Una razón importante para seleccionar esta zona es la cercanía a la red de distribución de gas natural de Lima y Callao y la ubicación del City Gate, con lo que se consolida una alimentación permanente de Gas Natural; de otro lado esta la necesidad de adecuación al Gas Natural que requieren sus

instalaciones (hornos y Caldera), además de ofrecer una salida al océano pacífico por ser una ciudad costera, pudiendo desde ahí iniciarse la distribución de combustibles a todo el litoral peruano e internacionalmente a países de zona latinoamericana y el resto del mundo a través del canal de Panamá.

#### **5.4.2.2 REFINERÍA CONCHAN**

La Refinería Conchán se encuentra ubicada en el kilómetro 26,5 de la carretera Panamericana Sur, Distrito de Lurín, Departamento de Lima. Cuenta con un terreno de 50 hectáreas a orillas del mar. La zona de producción propiamente dicha está destinada a la Refinería, sus tanques de petróleo y sus tanques de combustibles en un área de 182,1 mil metros cuadrados; existiendo un área de 219,9 mil metros cuadrados disponible para el crecimiento futuro de sus operaciones. También dispone de un área de almacenaje para productos químicos.

Cuenta con capacidad de producción de 13.5 MBPD, en su esquema de refinación posee una unidad de Destilación primaria, una unidad de destilación de vacío, un área de servicios industriales

#### **5.4.2.3 MATERIA PRIMA**

En esta zona se cuenta con el Gas Natural proveniente de los yacimientos Camisea abastecido a través de la red de ductos de Lima y Callao. Cuya red, dependiendo de la ubicación de la planta y de los equipos industriales pueden abastecer de gas desde 5 bar (72.52 psi) como mínimo hasta 50 bar (725.19 psi) como máximo.

En base a este criterio de abastecimiento se identifican 2 grupos de clientes industriales como son los clientes C y D. Los clientes C son aquellos que sus

consumos están entre 17.500 y 300.000 m<sup>3</sup> de Gas Natural al mes y los clientes D son los que consumen mas de 300.000 m<sup>3</sup> de Gas Natural al mes.

Debido a que esta propuesta significa el abastecimiento de Gas Natural por terceros, a grandes rasgos los pasos a seguir son los siguientes: Contacto inicial con **la empresa distribuidora**, Análisis de solicitud de factibilidad, Respuesta a solicitud de factibilidad, Firma del contrato, Evaluación proyecto de instalación de gas, suministro. Para mayor detalle puede consultarse la Resolución del Consejo Directivo Organismo Supervisor de la Inversión en Energía, Osinerg N°164-2005-05/CD

#### **5.4.2.4 MERCADO COMERCIAL**

Al igual que en el área 1, debido a que el proyecto esta estrechamente relacionado con el tratamiento y la comercialización de diesel 2, las necesidades están sujetas al consumo de diesel a nivel nacional y particularmente en la capital, donde se concentra el mayor parque automotor del país.

En promedio, hasta la fecha, para el 2006 se registra un consumo en Lima de 26.5 MBPD, aproximadamente el 42% del consumo nacional de diesel. De este consumo el sector estatal a través de Petroperu cubre poco mas del 50%.

La ubicación en la zona centro del litoral peruano, al norte de nuestro principal competidor Chile, (el cual en la actualidad viene abasteciéndonos de Diesel de bajo contenido de azufre) permitirá abaratar el transporte y la distribución de este producto en toda la cuenca del pacifico.

#### **5.4.2.5 MEDIO DE TRANSPORTE**

Al igual que en el área propuesta N° 1, el transporte del gas natural es por ductos interconectado a través de la red de ductos de lima y callao, red

administrada por terceros; en el caso del diesel 2, producto estrechamente relacionado a la producción de hidrogeno el transporte es vía marítima por cabotaje a lo largo del litoral peruano, mientras que el consumo interno del departamento se desarrolla mediante el transporte por camiones cisternas.

De igual modo se presume una extensión hacia el mercado internacional cubierta por vía marítima.

#### **5.4.2.6 ELIMINACIÓN DE EFLUENTES Y RESIDUOS**

La planta de Hidrógeno presenta entre otros al CO<sub>2</sub> y agua de procesos, como los principales efluentes; aunque para esto Refinería Conchán realiza una serie controles, estos deben guardar conformidad con los códigos vigentes; en la norma ambiental peruana, cumpliendo con los niveles máximos permitidos de eliminación de efluentes.

#### **5.4.2.7 DISPONIBILIDAD DE MANO DE OBRA**

En Lima Metropolitana, en el mes de diciembre 2005, el índice de empleo en empresas de 10 y más trabajadores de la actividad privada, aumentó en 5,0% en relación a similar mes del año anterior, como consecuencia del incremento del empleo en todos los sectores: actividad extractivas en 6,7%, industria manufacturera 5,2%, servicios y comercio 5,1%, electricidad, gas y agua 3,9%, transporte, almacenamiento y comunicaciones en 2,9%,

Como se puede observar la provincia se caracteriza por tener diversidad de actividades económicas que dan origen a un mercado de trabajo con debilidades y fortalezas. Una de las principales fortalezas se debe a que la mano de obra se encuentra centralizada en toda la provincia, pudiendo contar con personal técnico y obrero altamente capacitada.



#### 5.4.2.8 FACTORES RELACIONADO CON LA COMUNIDAD

Dentro de la provincia de lima, Lurín encierra una poblacional aproximada de 49.436 habitantes, las condiciones económicas de la población no difieren de la media promedio del país, aun cuando la elevada densidad poblacional requiera mayor comprensión del área.

##### **Impactos socioeconómicos:**

Lima por naturaleza en una ciudad altamente industrializada, de lo cual Lurín como distrito no es indiferente, por tanto se espera una percepción positiva al desarrollo de la industria química, petroquímica.

La generación de empleo y mejoramiento de la productividad, es el principal efecto positivo del desarrollo industrial, lo cual se reflejara en la mejora de ingresos, aumento de la canasta familiar, desarrollo del comercio debido a un mayor poder adquisitivo.

Del mismo modo, entre los impactos negativos, no se descarta el incremento de los niveles de contaminación, aunque se prevea minimizar al máximo, estos efectos siempre están asociados al desarrollo industrial.

##### **Impactos en la salud y educación:**

La gran concentración de la población en el departamento de Lima que actualmente cuenta con 7 millones 880 mil habitantes y representa el 29% de la población total del país, justifica la centralización de la educación y la salud en dicho departamento, la misma que cuenta con una calidad promedio ponderada media.

En este sentido, se puede resaltar como uno impacto positivo en salud: la disminución de contenido de azufre en el combustible, producto de la integración de una planta de hidrógeno a esquema de refinación actual, debido a que Lima, posee el mayor parque automotor, principal contaminante del medio ambiente y cuyo efecto a largo plazo se refleja en la salud.

## **5.5 EVALUACIÓN DEL LAS AREAS SELECCIONADAS**

Aunque paradójicamente para analizar cualitativamente las áreas seleccionada intentaremos evaluar las características identificadas en cada una de estas, de forma cuantitativa atribuyendo, de modo alguno, valores a su grado de progreso.

El cuadro 5.3 evalúa las características entre las áreas identificadas como potenciales para la ubicación de una planta de hidrógeno.

Esta evaluación esta referida sobre el marco teórico de la ubicación e identifica aquellas características en las cuales una zona destaca sobre la otra, aunque de ninguna manera son excluyentes para el determinación de la ubicación se consideran como factores a aprovechar en el desarrollo y procesamiento de la información.

Según este mismo cuadro la ubicación de una planta en la ciudad de Lima presenta, como una de las principales ventajas la disponibilidad a la materia prima para la producción de hidrógeno debido a la existencia de una red de ductos ya desarrollada, lo cual no significa que mediante un análisis económico final, este factor sea determinante. Hay que recordar que la producción de hidrógeno se encuentra estrechamente relacionada con su uso en procesos de hidrotratamiento, desarrollándose en una primer etapa como producto intermedio en el procesamiento de combustibles.

**Cuadro 5.3**

**CUADRO COMPARATIVO DE LAS CARACTERÍSTICAS PRESENTES POR ÁREA**

<b>CARACTERÍSTICAS</b>	<b>TALARA Refinería Talara</b>	<b>LIMA Refinería Conchan</b>	<b>OBS</b>
Ubicación	Buena	Buena	≡
Disponibilidad de materia prima	Media / Alta	Alta	⇒
Mercado Comercial	Bueno / Alto	Bueno / Alto	≡
Medio de transporte y Accesibilidad	Bueno	Bueno	≡
Mano de obra técnica	Alta	Alta	≡
Mano de obra especializada	Alta	Alta	≡
Percepción de la población al desarrollo industrial	Buena	Buena	≡
Desarrollo social	Medio	Alto	⇒
Desarrollo económico	Medio	Alto	⇒

## CAPÍTULO VI

### Dimensionamiento de la Planta

#### 6.1 EVALUACIÓN DE ASPECTOS ECONÓMICOS Y DE MERCADO

Es necesario hacer un análisis de la importancia del proyecto “Integración de la producción de Hidrógeno a partir del Gas Natural a la Matriz Energética Nacional” en la actual situación del país, por la incidencia en el esquema de refinación nacional y porque la actual política gubernamental está orientada hacia la promoción de la inversión en actividades de hidrocarburos, particularmente en el área de refinación (ley de fortalecimiento y modernización de la empresa Petróleos del Perú – PETROPERU S.A.)

Ante la existencia de un nuevo marco legal, en el que se plantea la progresiva disminución de azufre en el combustible diesel 2, existe la eminente posibilidad que el esquema actual de refinación no pueda mantenerse dentro de los estándares de especificación que demanda la producción de combustibles, particularmente en lo referido al contenido de azufre; en tal sentido el sector estatal, representado por Petróleos del Perú – PETROPERU S.A., debe desarrollar su inmediata adecuación para procesar con el máximo aprovechamiento el tipo de crudo pesado o equivalentes pesados importados de bajo costo, a fin de satisfacer la demanda interna y generando la disminución en los excedentes al promover la calidad de los destilados medios.

Si la demanda actual de combustibles se mantiene, las refinería en el país mantendría el déficit actual de producción, particularmente de Diesel 2 lo que en la actualidad obliga a la recepción de Diesel extranjero de mayor calidad, cumpliendo así con las demandas del mercado y las especificaciones medioambientales actuales, según este planteamiento no se estaría contemplando las nuevas tendencias y especificaciones de calidad que hacen

urgente la puesta en marcha de nuevas unidades de conversión. De otro lado una estrategia operativa – productiva a adoptar, probablemente a partir de la vigencia de nuevas especificaciones propuestas para el año 2010, sería el cambio de tipo de crudo pesado que se procesa actualmente (33° API) por otro crudo de importación más liviano, mientras que en lo correspondiente al Diesel requeriríamos el importar Diesel de calidad ultra superior; lo cual muy aparte de su mayor costo; considera necesario puntualizar algunas observaciones:

1. No será fácil conseguir crudos livianos en el mercado externo, ya que debido a la declinación de las reservas mundiales de crudos livianos, la producción mundial tiende a producir crudos pesados y con alto contenido de impurezas (tales como asfáltenos, carbón, azufre, nitrógeno y metales), es por ello que países consumidores de crudos livianos (entre ellos Japón), están replanteando sus esquemas de refinación orientándolos para producir productos ligeros a partir de residuos y/o crudos pesados.
2. La relación de capacidades entre destilación y conversión en Refinería Conchan es extremadamente contraria a la tendencia mundial de refinerías económicas en el extranjero por no precisar la inexistencia de éstas unidades; razón por la cual es necesario complementar la capacidad de las unidades de destilación con unidades de conversión.
3. La importación de un Diesel de calidad ultra superior no garantiza el cumplimiento de las tendencias de calidad y especificación propuestas al año 2010 además de colocar al país en un contexto netamente dependiente del mercado petrolero externo y considera la no rentabilidad de las plantas de procesamiento nacionales.

Finalmente se concluye que resulta imperativo la existencia de unidades de conversión, principalmente aquella que trate el contenido de azufre en los combustibles (unidades de desulfuración) cuya implementación sustentan la importancia de obtener hidrógeno para su uso en tratamientos posteriores, principalmente desulfuración de combustibles tales como el Diesel.

## 6.2 CONSIDERACIONES GENERALES DEL DISEÑO GLOBAL

El desarrollo del diseño completo de una planta requiere la consideración de muchos temas diferentes. Como ya se sabe, el papel de los costos y ganancias es muy importante, igualmente importante es la aplicación de los principios de la ingeniería al diseño de cada uno de los equipos, aun sin llegar al detalle pero considerando los diversos factores importantes y tratando de comprender el rol que representan en este estudio.

### 6.2.1 ESQUEMA DE REFINACIÓN NACIONAL ACTUAL

El esquema de refinación nacional, esta constituido por seis refinerías cuya capacidad de diseño se detalla en la cuadro 5.1; de ellas Refinería Pucallpa ha sido cedida por Petroperú en concesión a la Cia. Maple Gas, Refinería la Pampilla S.A. (RELAPASA), la misma que se encuentra vinculada directamente a Repsol YPF que es una empresa multinacional del sector hidrocarburos, cuya capacidad de procesamiento representa el 52.8% de la capacidad instalada en el país:

CUADRO 6.1

REFINERÍA	CAPACIDAD (MBPD)
La Pampilla	102.00
Talara	62.00
Conchan	13.50
Iquitos	10.50
Pucallpa	3.25
El Milagro	1,7

Fuente: Ministerio de Energía y Minas

## 6.2.2 ESQUEMA DE PROCESAMIENTO DE REFINERÍA CONCHAN

Refinería Conchan durante el año 2005 procesó un promedio de 2.3 MBDC de diesel 2 a partir de una mezcla de crudo nacional (14%) y crudo importado (53%), además de productos en proceso; valores que se estiman mantener para el año 2006.

En la actualidad Refinería Conchan procesa crudo nacional proveniente de los campos de producción del Departamento de Loreto ubicado en la amazonía, el cual es mezclado con crudos importado, principalmente crudo ecuatoriano (crudo COE; Aprox. 23° API), a fin de cumplir los requerimientos de procesamiento y diseño de las unidades.

Refinería Conchan cuenta con una Unidad de Destilación Primaria y una Unidad de Destilación al Vacío, cuyas capacidades se muestran en el Cuadro 5.2, también cuenta con una área de Servicios Industriales a cargo de la generación de vapor 100 y 200 psig, agua de enfriamiento, aire de instrumentos, etc.

Cuadro 6.2

### PRINCIPALES UNIDADE DE PROCESOS REFINERÍA CONCHÁN

<b>PROCESOS</b>	<b>Primaria</b>	<b>Vacío</b>
<b>UNIDADES</b>	<b>UDP</b>	<b>UDV</b>
CAPACIDADES	13,5	10,0
AÑO DE INICIO	1961	1967
CONSTRUCCION	FLOUR Corporation	FLOUR Corporation
DISEÑO	Conchán CHEVRON	Conchán CHEVRON
CAPACIDAD ORIGINAL (MBD)	4,6	4,4

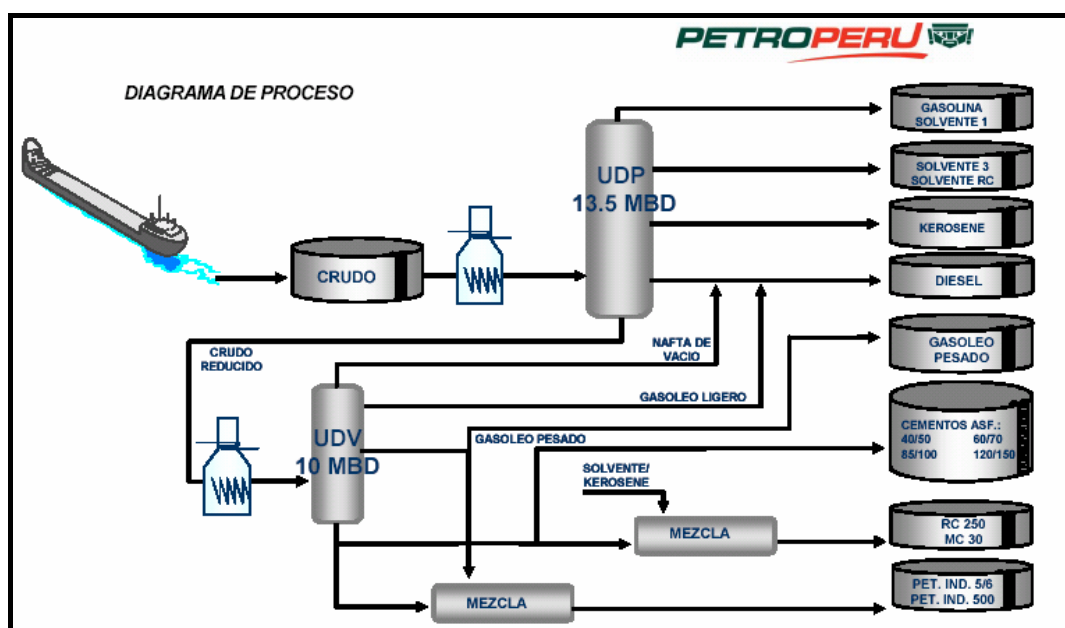
Entre los productos obtenidos por Refinería Conchan tenemos siguientes combustibles: Gasolina primaria, Solventes, Kerosene, GOP, Residuales, Asfalto 120/150, Asfalto 85/100, Asfalto 60/70.

La producción de destilados livianos (Gasolinas) y destilados medios (Diesel) de este esquema de procesamiento actual de Refinería Conchan no satisfacen la demanda, siendo necesario importar productos ligeros; lo contrario sucede con los residuales cuyo volumen de producción (aproximadamente 50% del crudo procesado), excede considerablemente a su demanda interna logrando tener participación en el mercado boliviano.

De otro lado en Refinería Conchan la conversión de productos es nula por lo que se requiere de la transferencia de productos en proceso como GOP (gas oil pesado) a otras unidades operativas tal es el caso de Refinería Talara a fin de lograr aprovechar su unidad de craqueo catalítico fluido. Otros productos no optimizados por la carencia de tecnología apropiada son convertidos en el sistema de mezclado para mejorar su calidad.

GRÁFICO 6.1

ESQUEMA DE REFINACIÓN ACTUAL "REFINERÍA CONCHAN"





De esta manera, productos como GOP (aprox. 1MBPD) son enviados mediante transferencia a Refinería Talara y aproximadamente 8 MBPD de Diesel cuyo contenido en azufre esta por debajo del 0.3% masa son importados a un precio CIF mas impuestos mayor al valor que se comercializa el Diesel Nacional (aprox. 105 US\$/B). Esta situación del esquema refinero en Refinería Conchan aún puede mantenerse en la actual situación, debido a la demanda y especificaciones vigentes para los productos, pero se hace de necesidad impostergable la ejecución de un proyecto de adecuación a las nuevas tendencias del mercado de combustibles.

### 6.2.3 ESQUEMA DE PROCESAMIENTO DE REFINERÍA TALARA

Refinería Talara durante el año 2005 procesó un promedio de 17.6 MBDC de diesel 2; a partir de una mezcla de crudo nacional (14%) y crudo importado (53%), además de productos en proceso; valores que se estiman mantener para el año 2006.

Cuadro 6.3

#### PRINCIPALES UNIDADE DE PROCESOS REFINERÍA TALARA

<b>UNIDAD DE PROCESOS</b>	<b>Destilación Primaria (UDP)</b>	<b>Destilación al Vacío (UDV II)</b>	<b>Destilación al Vacío (UDV II)</b>	<b>Craqueo Catalítico (UCC)</b>
CAPACIDAD ACTUAL (MB/D)	62,00	26.00	3.5	19.00
CAPACIDAD ORIGINAL (MB/D)	45,00	19.80	0.60	16.60
INICIO DE OPERACIONES	1954	1975	1929	1975
LICENCIADORA DEL PROCESO	Standard Oil	UOP	IPC	UOP
COMPAÑÍA CONSTRUCTORA	A. Mackee Co.	Japan Gasoline C.	IPC	Japan Gasoline C.



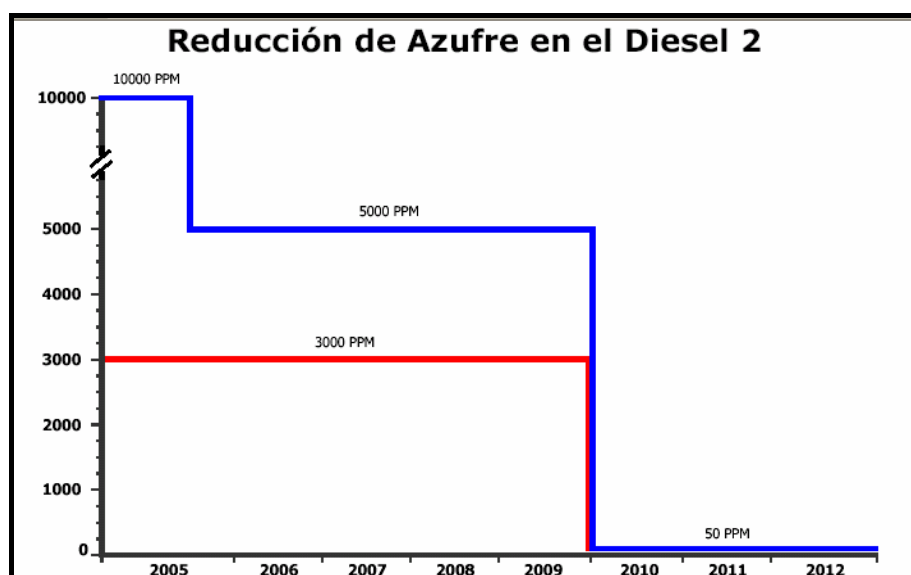
## 6.2.4 REDUCCIÓN PROGRESIVA DEL CONTENIDO DE AZUFRE

El D.S. 025-2005-EM y el 041-2005-EM, Cronograma de Reducción Progresiva del Contenido de Azufre en el Combustible Diesel considera como cantidad máxima de azufre para los tipos de Diesel N°2 de: 350ppm y 50ppm, a partir del año 2010:

**CUADRO 6.4**

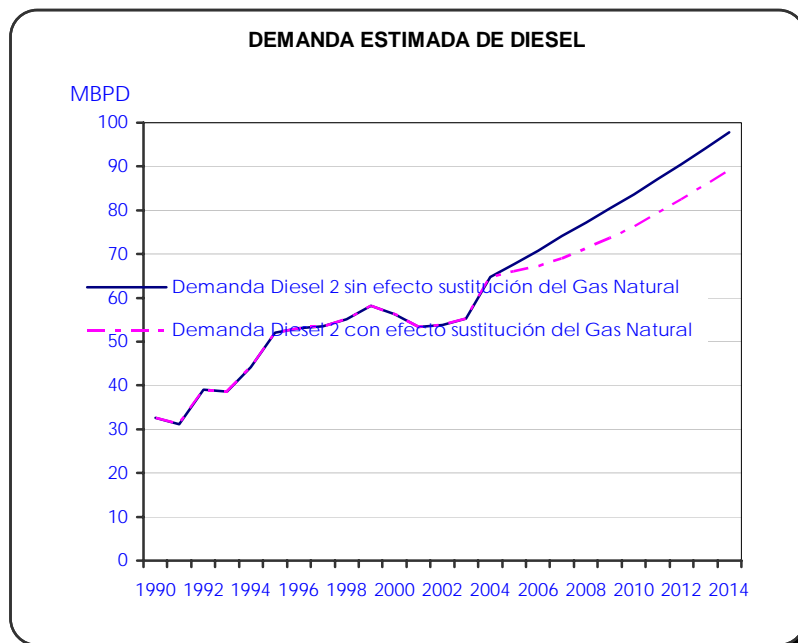
	Unidad	Norma Vigente	Típica PETROPERU	Propuesta Año 2010
<b>I) GLP</b>				
Contenido de Propano	% vol	45 min.	45	70 min.
Contenido de Azufre	ppm	150 max.	40	100 max.
<b>II) Gasolinas</b>				
Aromáticos	%vol	100 max.	17,6 - 54,4	45 max.
Benceno	%vol	100 max.	2,1	2,5 max.
Olefinas	%vol	100 max.	6,3 - 16,8	25 max.
Contenido de plomo	gr/Lt		0,00	0,00
Contenido de Azufre	ppm	1000 max.	60 - 500	100 max.
<b>III) Diesel</b>				
Índice de Cetano		45 min.	50,00	47 min.
Contenido de Azufre	ppm	10000 max.	3000,00	50 max.

**GRÁFICO 6.3**



## 6.2.5 ANÁLISIS DEL MERCADO DE COMBUSTIBLES PARA EL DIESEL 2

De acuerdo al plan referencial de hidrocarburos 2005 – 2014, se incrementara la demanda de combustibles en 17%, aún contando con el efecto de sustitución del Gas Natural.



Según este mismo plan, el Diesel continuara su demanda creciente aunque se espera una sustitución parcial del diesel por el Gas Natural en el sector industrial, además de un progresiva introducción de buses a gas natural al parque automotor del país que podría frenar esta tendencia; mientras que, de otro lado, la gasolina, kerosene y el residual presentan ligeras disminuciones en sus consumos (ver anexo III-A).

Cuadro 6.5

### DEMANDA DE DIESEL-2 EN LA PROVINCIA DE LIMA

DEMANDA (MBPD)		PARTICIPACION			
AÑO	D-2 LIMA	PETROPERU		PETROPERU	OTROS
	TOTAL	NACIONAL	IMPORTADO		
<b>2005</b>	27,25	5,19	6,53	11,72	15,5
<b>2006</b>	26,45	4,96	6,41	11,37	15,1

Fuente: Ministerio de Energía y Minas / Osinerg

El cuadro 5.6 muestra que la capacidad de producción nacional respecto a la demanda de Diesel genera una Balanza Comercial deficitaria, la cual se estima tendrá un ligero aumento progresivo para el año 2014.

Cuadro 6.6

ANÁLISIS DE PROCESAMIENTO Vs DEMANDA NACIONAL PARA EL DIESEL

	AÑO	
	2005	2006
<b>PRODUCCION DE DIESEL</b>	48,55	49,56
PETROPERU	22,86	24,69
OTROS	25,69	24,87
<b>IMPORTACION DE DIESEL</b>	15,81	15,72
PETROPERU	12,85	11,47
OTROS	2,96	4,25
<b>DEMANDA NACIONAL DE DIESEL</b>	60,02	62,44
<b>BALANZA COMERCIAL</b>	<b>-11,47</b>	<b>-12,88</b>

Fuente: Ministerio de Energía y Minas

### 6.3 INGENIERÍA BÁSICA

El diseño de una planta de producción de Hidrógeno ha exigido ejecutar para cada uno de los equipos que intervienen en el proceso productivo, los balances correspondientes de masa y energía; partiendo de la hipótesis de una capacidad mínima instalada; hasta una ampliación necesaria para la competitividad y fortalecimiento del esquema actual de refinación.

#### 6.3.1 DISEÑO CONCEPTUAL DEL PROCESO

Para conceptualizar el esquema base del proceso, (gráfica 5.5), y lograr su mejoramiento, fue necesario seleccionar varias etapas de procesamiento, y con

ellas plantear un esquema principal basadas fundamentalmente en los siguientes factores:

Las especificaciones del tipo de carga disponible para la unidad de hidrotratamiento (el cual se espera sea el mismo con el que se cuenta actualmente).

Cuadro 6.7

CALIDAD DE LA CARGA DISPONIBLE PARA HIDROTRATAMIENTO

Indice de Cetano	52,05
% masa de azufre	0,83

Estimado a partir de datos de laboratorio Refinería Conchán (promedio2006)

El tipo de producto y volumen de los mismos que demanda el mercado al cual abastece RFCO y en general la demanda nacional que cubre Petroperu S.A. (este considera el crecimiento gradual según el plan referencial de hidrocarburos).

Posibilidades técnicas del proceso y su confiabilidad (garantía, es decir que haya sido satisfactoriamente probado a nivel comercial), tomando datos de unidades comerciales existentes.

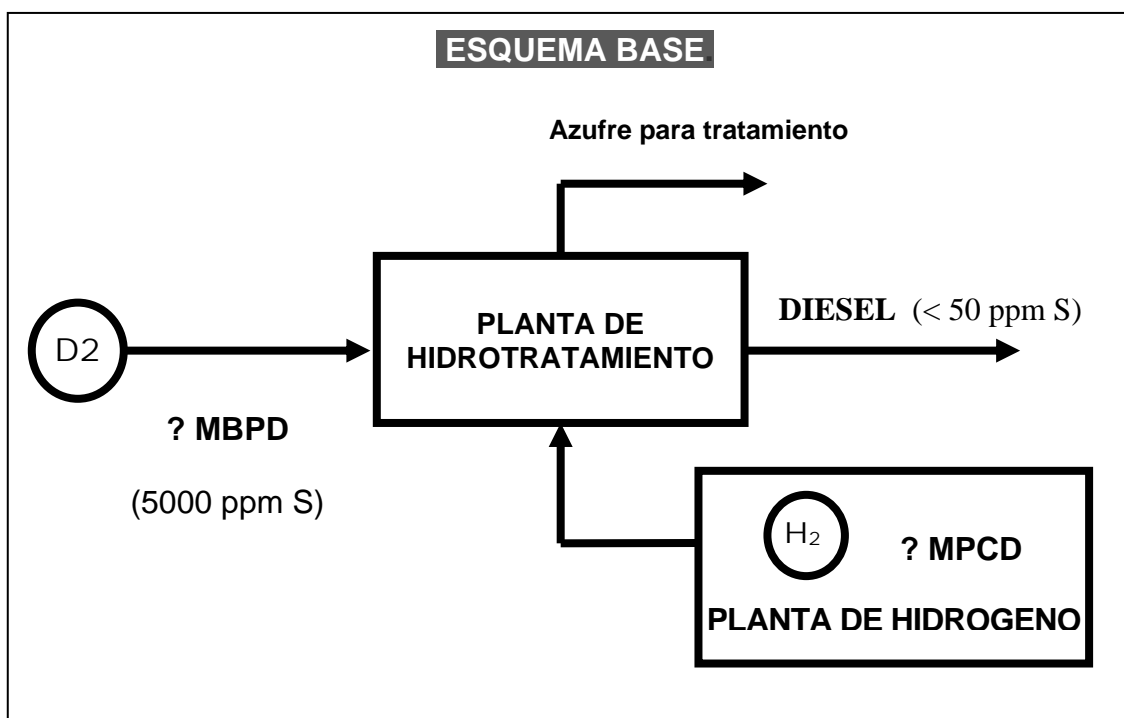
La disponibilidad y calidad de los recursos (servicios auxiliares, catalizador, Gas Natural, etc.)

Siguiendo estos parámetros se desarrolla el esquema base que desea, finalmente, establecer las necesidades mínimas de hidrógeno tal como muestra en el gráfico 5.5

Es evidente que el consumo de Hidrógeno depende de algunas características de la carga, tales como: la concentración de azufre, la concentración en olefinas y diolefinas, la concentración en aromáticos y el intervalo de destilación, además de las características del proceso como la severidad de la operación y, y especialmente, la presión. Para una misma desulfuración, un

aumento de la presión conduce a un aumento del consumo de hidrógeno. En el caso de las gasolinas de destilación directa el consumo es bajo y generalmente, inferior a  $10 \text{ m}^3$  de hidrógeno /  $\text{m}^3$  de carga. El caso de las gasolinas de cracking, el consumo debe aumentarse en la cantidad exigida por la saturación de las olefinas, pudiendo estimarse en  $1.25 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3$  carga por cada unidad de índice de bromo disminuida.

Gráfico 6.5



Se han propuesto diferentes fórmulas para estimar el consumo de hidrógeno en los tratamientos de los destilados a condiciones normales, pero estas fórmulas relacionan directamente al consumo de hidrógeno contenido de azufre, sin embargo el mayor o menor consumo de hidrógeno depende de otras variables como la severidad del proceso, el contenido de nitrógeno, etc. Es por eso que para el desarrollo de este análisis se considerara información bibliográfica sobre el consumo de Hidrógeno, buscando obtener aquella más cercana a nuestros requerimientos y las características los productos a hidrodeshulfurar.

En este sentido se detalla en los cuadros 6.8 y 6.9 algunas condiciones de operación típicas en los procesos de hidrodesulfurización, dependiendo del tipo de carga y de las características de la misma, lo cual no permite concebir una idea clara del consumo de hidrógeno y las características del proceso subsiguiente donde intervendría el hidrógeno, desarrollándose como producto intermedio y fin principal en el desarrollo de este estudio.

**Cuadro 6.8**

**CONDICIONES DE OPERACIÓN TÍPICA DE UNA UNIDAD HDS PARA GAS OIL**

<b>PARÁMETROS DE OPERACIÓN</b>	<b>UNIT</b>	
TEMPERATURA DE ENTRADA AL REACTOR	°F	645
ΔT REACTOR	°F	55
PRESIÓN DE ENTRADA AL REACTOR	Psig	2280
PRESIÓN PARCIAL DE HIDROGENO	Psig	1728
CAÍDA DE PRESIÓN EN EL REACTOR	Psi	34.5
LHSV*	Hr <sup>-1</sup>	1.42
RELACIÓN H <sub>2</sub> /OIL	Scf/bbl	4575
RELACIÓN GAS RECICLADO / ALIMENTACIÓN	Scf/bbl	5065
RELACION GAS ENFRIADO / ALIMENTACIÓN	Scf/bbl	971
CONSUMO DE H <sub>2</sub> QUIMICO	Scf/bbl	422.3
% DESULFURACIÓN		98.9
% DESNITRIFICACIÓN		73.9

\* CATALIZADOR DE NI-MO EN SOPORTE ALÚMINA

Fuente: Refining proceses Handbook - PARKSH



Cuadro 6.9

PRODUCTOS POR HIDRODESULFURIZACIÓN A PARTIR DE ALIMENTACIONES CON DIFERENTES CONTENIDOS DE AZUFRE

REFINACIÓN	VGO*	VRDS**	VGO + VRDS	RDS***
Azufre en la Alimentación, % wt	2.3	4.1	2.9	2.9
Azufre en el Producto, % wt	0.1	1.28	0.5	0.5
Rendimiento de productos				
C <sub>1</sub> , — C <sub>4</sub> %wt	0.59	0.56	0.58	0.58
H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , %wt	2.44	3.00	2.55	2.55
C <sub>5</sub> <sup>+</sup> , %wt	97.51	97.34	97.46	97.67
C <sub>5</sub> <sup>+</sup> , %LV	100.6	102.0	101.0	101.5
Consumo de Hidrógeno				
Scf/bbl	330	720	450	550
Scf/lb azufre	47	71	56	69

Fuente: Petrochemical Processes (Sami Matar / Lewis F. Hatch)

\* Gas oil de Vacío

\*\* Residual de Vacío

\*\*\* Residual de vacío

El hidrogeno, objetivo general de este estudio, se comercializara en base a nuestro oferta substancial, el cual es la producción de Diesel de elevada calidad y contenido de azufre <50ppm, bajo las condiciones mas atractivas desde el punto de vista técnico-económico, a fin de satisfacer la demanda asociada a este producto en el mercado nacional de hidrocarburos.

Al ser el objetivo general de este capitulo el realizar una evaluación de las capacidades apropiadas para la producción de hidrogeno, en base a las necesidades de refinación, sobre un estimado de procesamiento de un crudo: Napo (Ecuatoriano, S = 2% en peso), COE (Ecuatoriano, S = 1.58 % en peso), Lagotrecó (Venezuela, S = 1.3% en peso), Loreto (Perú, S = 1.25% en peso) y bajo los parámetros de operación se obtiene:

\* Para un contenido de Azufre inicial en el Diesel: 5000ppm

% de Desulfuración 98.9 %

$S \approx 55 \text{ ppm}$

\* Para un contenido de Azufre inicial en el Diesel: 8300ppm

% de Desulfuración 98.9 %

$S \approx 91 \text{ ppm}$

Variando las condiciones de operación se puede lograr menor contenido de azufre en el producto final, lo cual también requiere un contenido mayor de hidrogeno, mayor pureza y severidad del proceso. Lo cual es parte de otro tema de estudio, que profundices mas en el detalle del proceso de desulfuración.

En un análisis, poco más detallado de las necesidades, no se considera vapor de exportación y se considera, para la producción de hidrogeno, un reformador cilíndrico en el caso de bajas capacidades, mientras que para capacidades mayores se emplean cilindros tipo caja de mayores dimensiones y con características propias de cada tecnología (sección 3.4)

De acuerdo nuestro objetivo y considerando los valores de los cuadros 1.7 (Capítulo 1), 6.8 y 6.9 se propone un consumo promedio de 450 SCF/Bbl de Diesel tratado. A partir de este volumen y según los parámetros evaluados en la selección de la tecnología, así como los datos económicos con los que se cuenta se analizara escenarios que identifiquen las capacidades de la planta, a partir de los cuales se evaluaría la sensibilidad del proceso al contenido de azufre en la carga.

### **6.3.2 INTEGRACIÓN DEL PROCESO A LA REFINACIÓN**

A partir del promedio en consumo de Hidrógeno por barril de Diesel a tratar se plantean cinco escenarios, en el esquema de procesamiento actual de las refinerías en el país, ambos buscando cubrir la demanda actual y futura de diesel a nivel nacional.

#### **ESCENARIO N° 1**

Considera la producción de hidrógeno, en Refinería Conchan, a partir del Gas Natural de Camisea en relación a la capacidad actual de refinación del sector estatal sobre una producción de Diesel aprox. 25 MBPD, (valor redondeado sobre la producción nacional actual de Petroperu S.A.), mas una carga de diesel importado de bajo contenido de azufre a fin de cubrir la demanda actual.

#### **ESCENARIO N° 2**

Considera la producción de hidrógeno, en Refinería Talara, a partir del Gas Natural Asociado de la Costa Norte del país en relación a la capacidad actual de refinación del sector estatal sobre una producción de Diesel aprox. 25 MBPD, (valor redondeado sobre la producción nacional actual de Petroperu S.A.), mas una carga de diesel importado de bajo contenido de azufre a fin de cubrir la demanda actual.

### **ESCENARIO N° 3**

Considera la producción de hidrógeno, en Refinería Conchan, a partir del Gas Natural de Camisea en relación a la demanda actual de participación del sector estatal sobre una producción de Diesel aprox. 35 MBPD, (valor que incluye el reforzamiento de las operaciones de Petroperu S.A. a partir de una proyección hacia la demanda futura), (Cuadro 6.11).

### **ESCENARIO N° 4**

Considera la producción de hidrógeno, en Refinería Talara, a partir del Gas Natural Asociado de la Costa Norte del país, en relación a la demanda actual de participación del sector estatal sobre una producción de Diesel aprox. 35 MBPD, (valor que incluye el reforzamiento de las operaciones de Petroperu S.A. a partir de una proyección hacia la demanda futura), (Cuadro 6.11)

### **ESCENARIO N° 5**

Considera la producción de hidrógeno, en Refinería Conchan, a partir del Gas Natural de Camisea en relación a la demanda total de Diesel a nivel nacional, aprox. 60 MBPD, (valor redondeado sobre la demanda futura de diesel al 2014).

#### **6.4 CONSUMO DE HIDRÓGENO POR ESCENARIO**

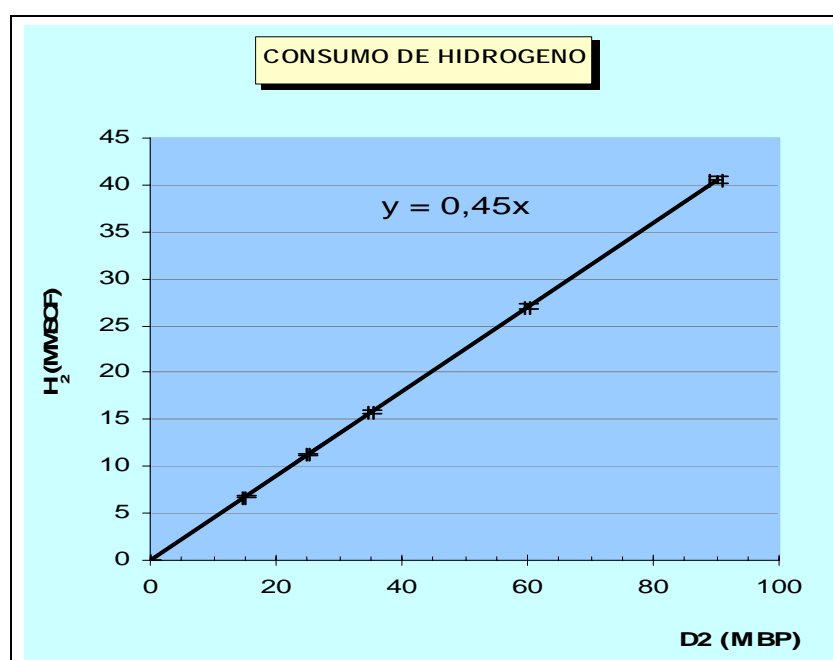
Para todos los escenarios se considera necesaria una capacidad de hidrógeno suficiente para el tratamiento de Diesel equivalente al mercado en que se desarrolla.

CUADRO 6.10

CONSUMO DE HIDROGENO Vs VOLUMEN DE DIESEL A HIDROTRATAR

DIESEL PARA HDS MBPD	CONSUMO DE HIDROGENO MMSCF
15,0	6,8
25,0	11,3
35,0	15,8
60,0	27,0
90,0	40,5

GRAFICO 6.6



Del gráfico 6.6 se puede lograr algunas proyecciones: un ejemplo es que para procesar el diesel consumido en la ciudad de Lima, sobre el mercado comercial netamente perteneciente a la empresa estatal Petroperu S.A, son necesarios  $X \approx 5067.6 \text{ MSCFD}$  .

Los escenarios planteados establecen parámetros donde se desarrollarían los proyectos de hidrodesulfurización, en general la grafica nos permite evaluar el volumen de hidrógeno requerido y de este modo analizar el dimensionamiento de la planta de hidrogeno

## 6.5 CONSUMO DE GAS NATURAL POR ESCENARIO

Los requerimientos típicos de Gas Natural como alimentación y uso como combustible en una planta de hidrógeno varía dependiendo de la eficiencia del proceso, así como de su composición, aunque las diferencias de consumos según la tecnología son mínimas se ha considerado diversos datos bibliográficos para poder determinar los consumos mas aproximados.

En este sentido se considera según bibliografía<sup>1</sup> que los consumos de Gas Natural como materia prima para una planta de hidrógeno de 50 MMScdf de capacidad son de 730 MMBtu/h (77 GJ/h), además son usados como combustibles al rededor de 150 MMBtu/h (158 GJ/h).

La referencia Petrochemical Proceses – A. Chauvel- Publicación del Instituto Frances de Petróleo, determina un consumo de Gas Natural de 466 MMBtu para la producción de 1MMSFC

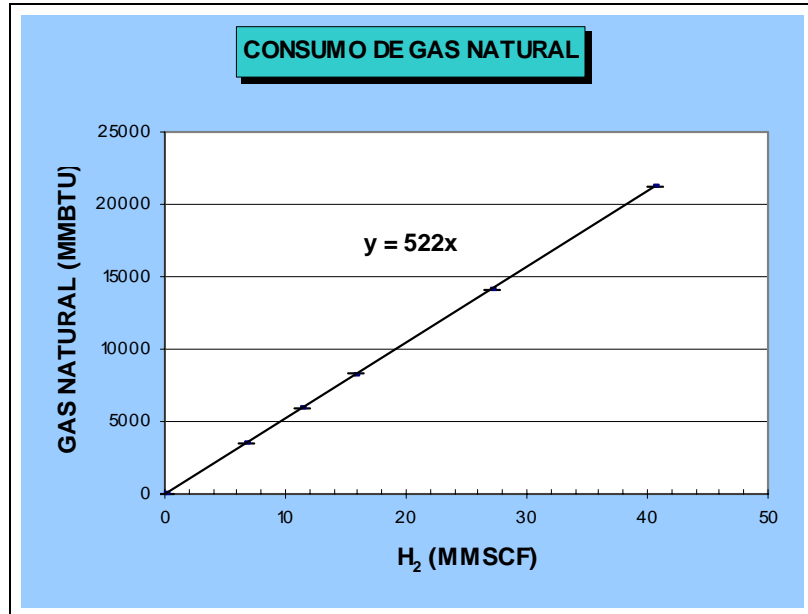
De otro lado el cuadro 7.1 proporciona dentro de la información de costos un consumo total de Gas Natural de 622 MMBtu para la producción de 1 MMSCF de hidrógeno, el cual asumiremos para el desarrollo de los cálculos a fin de adquirir un error por exceso que permita un abastecimiento continuo de materia prima.

CUADRO 6.11

HIDROGENO MMSCF	CONSUMO DE GAS NATURAL MMBTU	CONSUMO DE GAS NATURAL MMSCF
6,8	3523,5	3,524
11,3	5872,5	5,873
15,8	8221,5	8,222
27,0	14094	14,094
40,5	21141	21,141

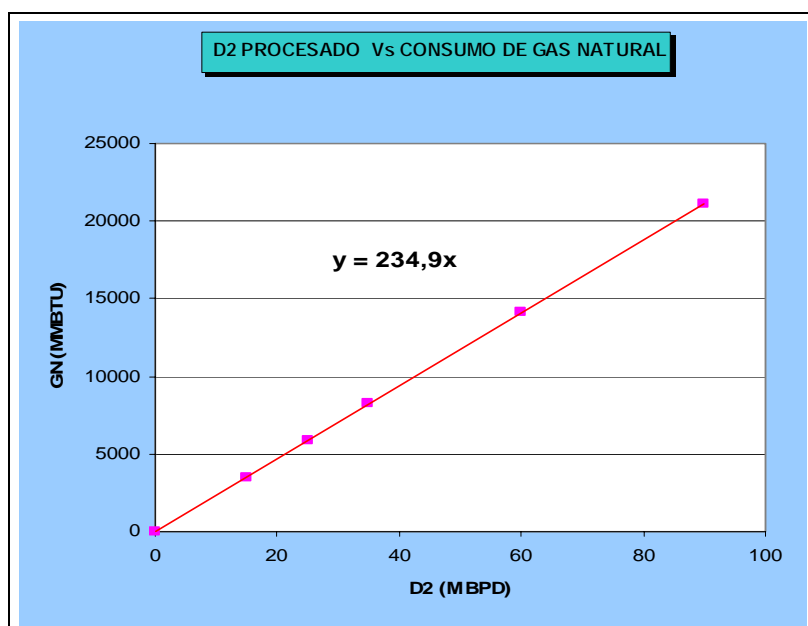
<sup>1</sup> Referencia: Refining Handbook / Capitulo 6.2 - FW HYDROGEN PRODUCTION - Pág.6.51

GRÁFICA 6.7



De la gráfica 6.7 el consumo de Gas Natural requerido para el hidrotreamiento de 1.0 MBPD se requiere de 236.6 MMBTU, mientras que la gráfica 6.8 nos permite identificar el consumo de Gas Natural Vs el volumen de diesel a tratar en una unidad de HDS.

GRÁFICA 6.8



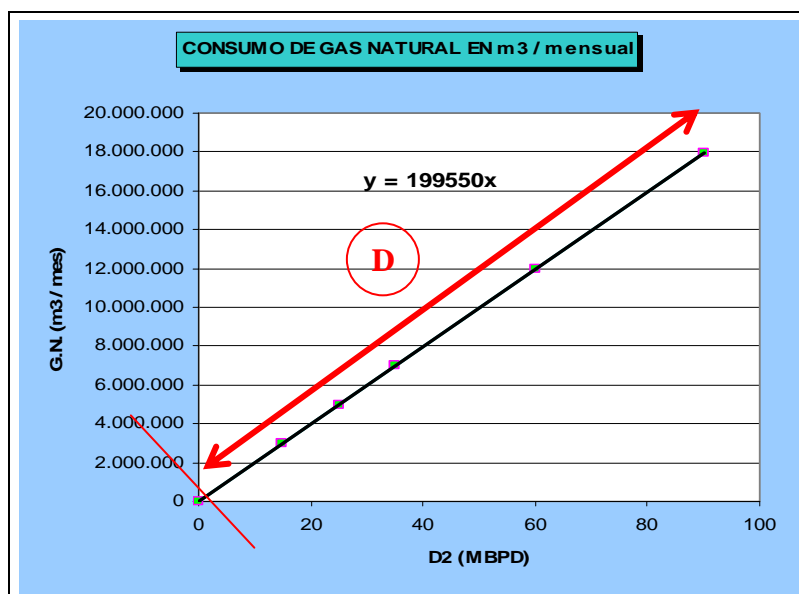
Debido a que, según lo establecido en el Título V del Reglamento de Distribución de Gas Natural por Red de Ductos y según las categorías definidas por el Osinerg dentro de la red de distribución de gas natural de Lima y Callao; la respectiva tarifa de distribución se evalúa según un consumo mínimo facturable, tomando como unidad de control el metro cúbico (m<sup>3</sup>), por tanto desarrollaremos en la gráfica 6.14 una relación entre el volumen de diesel a tratar y el consumo de Gas Natural en metros cúbicos mensuales.

En este sentido “calidda” empresa distribuidora del Gas Natural en Lima y Callao identifican dos tipos de clientes industriales según su Categoría; clientes C y D. Los clientes “C” son aquellos cuyo consumos están entre 17.500 y 300.000 m<sup>3</sup> de Gas Natural al mes mientras que la categoria “D” más de 300.000 m<sup>3</sup> de Gas Natural al mes

CUADRO 6.12

DIESEL PARA HDS MBPD	CONSUMO DE GAS NATURAL m <sup>3</sup> / mes	CONSUMO DE GAS NATURAL MMSFC/ mes
15	2.993.248	105,71
25	4.988.747	176,18
35	6.984.246	246,65
60	11.972.994	422,82

GRÁFICA 6.9



Para los cálculos se considera mes promedio de 30 días.



Del gráfico, solo para una demanda de diesel correspondiente al mercado de Lima cuya participación corresponde a Petroperu se requiere de un consumo de gas natural equivalente a:  $GN_r = 2'247,228.1 \text{ m}^3 / \text{mes}$ . Lo cual incluye a Operaciones Conchan dentro de la categoría D (Gran Industria) dentro de la red de distribución de Gas Natural de Lima y Callao.

De igual modo para considerarse dentro de la categoría industrial D, el consumo mínimo, como se mencionara antes, es 300000 m<sup>3</sup> mensuales lo que implica la necesidad de hidrotrear un volumen mínimo de 1.50 MBPD de Diesel, lo cual no corresponde a un variable limitante en la capacidad mínima de dimensionamiento de la planta, pero si es necesario conocer debido a que incrementaría los costos de producción debido a un incremento en la materia prima.

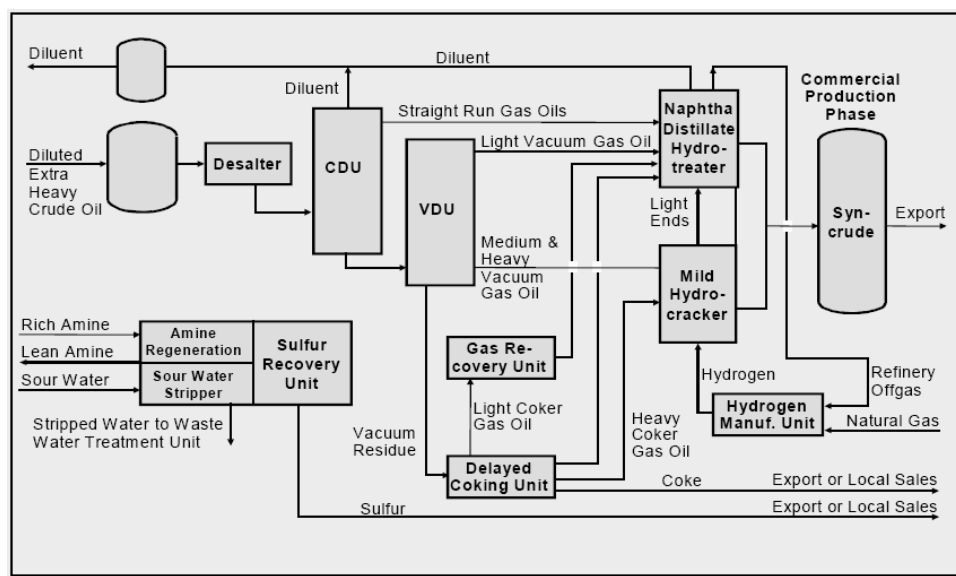
## 6.6 ENFOQUE DEL DISEÑO

Aunque existen otras vías de reducción de azufre, como la adsorción empleada en el proceso Szorb de Conoco Philips o la oxidación ensayada por UniPure Corporation, el procedimiento convencional es la hidrodeshulfurización.

El diseño de una planta de hidrógeno y su integración al esquema de refinación actual esta orientado principalmente a la hidrodeshulfurización del Diesel, aunque a partir del hidrógeno como co-producto se puede desarrollar el hidrotreamiento que es un término más amplio y consiste básicamente en mezclar las corrientes de hidrocarburos a tratar con H<sub>2</sub> en presencia de un catalizador.

En el caso de la hidrodeshulfurización, enfoque en la integración del hidrógeno a la matriz energética nacional incluye además unidades de descomposición de azufre que descomponen este gas en azufre puro, tal como se muestra en la gráfica 6.10.

Gráfica 6.10



De otro lado al haberse vuelto las especificaciones tan exigentes, será necesario en un futuro no tan lejano tratar prácticamente todas las corrientes que vayan a la mezcla de combustibles, por eso, en una misma refinería es necesario instalar distintas unidades de HDS para desulfurar las corrientes de: gasolinas de FCC, naftas, keroseno, gasóleo, etc. Esta variedad de carga junto con los distintos objetivos las refinerías, en cuanto a desnitrificación, índice de octano, desaromatización, etc., hacen que las unidades de HDS sean muy distintas entre sí.

En este sentido, las temperaturas y presiones de trabajo dependen de la carga, el catalizador y las reacciones que interesen favorecer. La temperatura suele ser de unos 300°C y las presiones pueden ir desde 30 hasta cerca de las 300 atmósferas para los gasóleos pesados, la presión parcial del hidrógeno va desde las 14 atmósferas para las naftas hasta 60 para el gasoil.

De todo lo dicho, la capacidad óptima para una planta en el país debe cubrir el mercado nacional, cumplir las especificaciones al año 2010 y principalmente lograr un equilibrio técnico-económico entre la reducción de azufre y los costos de producción, lo cual impondrá mayor severidad en los procesos HDS.

## CAPÍTULO VII

### Aspectos Económicos

#### 7.1 ESTIMACIÓN DE COSTOS

Para todo proyecto es necesario invertir capital y la determinación de la inversión constituye una parte importante del análisis de este proyecto; de este modo, para el análisis de nuestro proyecto, la inversión total consiste en la inversión de capital fijo, para los equipos y las instalaciones en la planta, más el capital fijo de los mismos, mas el capital de trabajo, el cual esta formado por el dinero que debe estar disponible para le pago de salarios, la mantención del stock de materia prima además de aquel necesario para manejar otras situaciones que requieran disponer de dinero en efectivo. Así resulta que, para analizar los costos del proceso, se deben tener en cuenta los costos debidos a la inversión de capital, los costos de producción y los gastos generales, incluyendo los impuestos y financiamientos.

##### 7.1.1 CONSIDERACIONES ECONÓMICAS

Para las evaluaciones económicas de todos los escenarios, se han siguientes consideraciones:

- La inversión requerida, se ha estimado considerando que se trata de una planta tipo “grass roots” es decir una planta nueva y montada en una nueva ubicación (adyacente a la refinería, materia de estudio). Los porcentajes de los diferentes rubros mostrados en los cálculos subsiguientes se han estimado en base a referencias de plantas similares y de publicaciones especializadas en evaluaciones de proyectos.

- En el caso de la extrapolación en base a la capacidad se utilizó el método de Williams, tomando en cuenta que los datos de inversión son estimados a partir de plantas con capacidades distintas.
- Se considera la fluctuación de precios con la ayuda de coeficientes llamados índices de actualización (cost index) publicados en la revista “Chemical Engineering”, la misma que toma en consideración aspectos como la inflación y la evolución de los precios de diversos elementos.
- Los costos de materia prima están estrechamente relacionadas con la ubicación de la fuente más los costos de transporte y distribución hacia la ubicación específica de la planta. Además se fijó el precio del suministro del Gas Natural en base al año 2006 esperando diferencia mínima por ajuste y considerando dentro de la sensibilidad las fluctuaciones al año 2010.
- Se desarrolló un análisis del Valor Actual Neto del Estado en impuestos, considerando tasas del 6, 12 y 15%. La tasa considerada del 6% es la tasa de los Bonos del Tesoro Norteamericano, las otras dos tasas son referenciales.
- Se considera un período de retorno de la inversión 10 años, el mismo que se considera para proyectos de este tipo, llamados también proyectos de largo plazo; lo cual no presta relación con la vida útil de los equipos ni considera el valor residual de los mismos.
- Según el análisis desarrollado en el dimensionamiento de la planta considerará dos capacidades, una capacidad instalada para la planta de 35 MBDC capaz de cubrir parcialmente la demanda nacional proyectada (demanda cubierta por la empresa estatal Petróleos del Perú – Petroperu S.A.) y una capacidad instalada de 60 MBDC capaz de cubrir la demanda nacional total.
- La planta, debe presentar restricciones operativas, debido a paradas normales por mantenimiento, comparada con plantas similares y a la par

con otras unidades dentro de la refinería, lo que permitirá atenuar en cierto grado el lucro cesante debido a paradas imprevistas. En este orden se considera un periodo de operación de 340 días al año y el desarrollo operativo del 80% en su capacidad instalada.

## **7.1.2 VALORIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA**

Según las fuentes de materia prima y características particulares de la planta se identifico dos zonas potenciales de ubicación, estas cuentan con suministro de gas natural provenientes de diferentes reservas, por lo que se considera tarifas distintas, según el anexo VII-A: Lima (5,11 US\$/MMBTU); Talara (5,84 US\$/MMBTU).

### **7.1.2.1 SOSTENIBILIDAD DEL SUMINISTRO DE GAS NATURAL (METANO) EN 10 AÑOS PARA REFINERÍA TALARA**

Refinería Talara, lugar tentativo de ubicación de la planta de procesamiento de hidrogeno y zona influenciada directamente por la producción de Gas Natural de la costa norte del país, posee un consumo de gas natural equivalente a 6.22 MMPCD. (Cuadro 5.1)

Este consumo mas el promedio de consumo mínimo de gas natural (8.221 MMPCD / cuadro 6.11) para producir el hidrogeno necesario en la hidrodesulfurización del diesel alcanzan un valor de 14.44 MMPCD. Lo cual, de no registrarse mayor consumos, asegura un abastecimiento de hasta 70 años (revisar ANEXO II – B / cuadro 5.11 y 6.11)

En el caso de requerir cubrir la demanda máxima de hidrogeno el consumo de gas natural, sumado al ya existente, alcanza la suma de 20,314 MMPCD, lo cual asegura un abastecimiento de hasta de 51 años

### **7.1.2.2 SOSTENIBILIDAD DEL SUMINISTRO DE GAS NATURAL (METANO) EN 10 AÑOS PARA REFINERÍA CONCHAN**

Refinería Conchán, en la actualidad no presenta consumo de Gas natural, por los consumos se netos vienen a estas determinados por la planta de hidrodesulfuización, aunque no se descarta el uso de esta materia primas como combustible en sus hornos y calderas.

Deseando englobar ambos consumos, para determinar las necesidades mas criticas de consumo, consideraremos un consumo similar a aquel desarrollado para Refinería Talara. En este supuesto para ambos casos, el abastecimiento de gas natural a Refinería Conchán se puede asegurar por un periodo ampliamente mayor a 70 años

### **7.1.3 VALORIZACIÓN DE LOS SERVICIOS AUXILIARES**

El **costo del Vapor** de procesos estimado según el análisis de campo desarrollado en Refinería Conchán es de 29, 53 US\$/TM, (ver ANEXO VII-B) este mismo valor será considerado en todo los cálculos, debido a que no se cuenta con datos precisos del costo en Refinería Talara y no se espera un incremento considerable.

El **costo de Electricidad** considerado según el promedio del costo total facturado mensualmente en Refinería Conchán es de 0.08 US\$/Kw (factor determinado según el tipo de cambio actual 3.23); al igual que en el caso de costo de vapor, se toman como referencia para Refinería Talara.

## **7.2 DATOS BASE ECONÓMICOS Y DE CONSUMO.**

Los datos económicos y de consumos para una planta de hidrogeno en la costa del golfo de estados unidos 1996 son:

### Datos Económicos de una Planta de Hidrógeno

Capacity: 5 MMSCFD Hidrogeno al 99,95% de pureza *			
Costo de Capital (incl. Off-Sites): \$ 8,2 MM *			
	<b>Units / MSCF</b>	<b>\$US / unit</b>	<b>\$US / MSCF</b>
<b>Materia Prima</b>			
Gas Natural (MM Btu) **	0,444		1,8648
Catalyst and chemicals *			0,04
<b>Total de Materia Prima</b>			<b>1,9048</b>
<b>Servicios</b>			
Power (k W h)	0,5	0,05	0,025
Natural gas (MM Btu) **	0,078		0,3276
Steam, 200 psig / TM	-0,095		-0,3933
<b>Total de Servicios</b>			<b>-0,0407</b>
Otros costos de producción *			0,5
ROI (return on investment) @ 25% Total de inversion *			1,24
<b>Costo total de producción</b>			<b>3,6041</b>

\* Estimación basada sobre un reformador cilindrico, usando hidrogeno PSA

Costo de capital USA GOLF COAST sobre el tercer cuarto de 1996

\*\* Estimado aproximado sobre Datos Locales - Peru 2006

## 7.3 ANÁLISIS ECONÓMICO

En el análisis económico se esta considerando dos escenarios con diferentes capacidades capaces de satisfacer las demanda parcial y total de diesel de bajo azufre que difieren por ubicación principalmente el costo de materia prima.

### 7.3.1 ESTIMACIÓN DE LA INVERSIÓN TOTAL EN EL LIMITE DE UNIDADES

La inversión total en el limite de unidades ó limite de baterías, estimado considerando un planta tipo “grass roots”, se desarrolla extrapolando la capacidad base tomada como dato a la capacidad estándar requerida.

Esta inversión se refiere a los límites de unidades de la planta y corresponde a los equipos necesarios para efectuar la operación, además de las instalaciones generales, instalaciones complementarias, almacenamiento y manipulación.

La inversión total, entonces es el capital necesario para la ejecución del proyecto. Por tanto el procesamiento del hidrogeno a partir de gas natural en una planta de 15.8 MMPCD, esta valorizada en *18.1MM\$US* aproximadamente; mientras que para una planta de 27.0 MMPCD es de *24.4 MM\$US* aproximadamente.

### **7.3.2 ESTIMACIÓN DE OTROS GASTOS DE CAPITAL FIJO**

Corresponde a los gasto de ingeniería, stock de piezas de recambio y gastos de licenciante los cuales varían de acuerdo al tamaño de la unidad y son considerados para fines de calculo en ingeniería básicas un porcentaje de la inversión total en el limite de baterías.

En este sentido una planta de procesamiento de gas natural para la producción de hidrogeno, cuya capacidad sea de 15.8 MMPCD cuentas además con *12.6 MM\$US*; mientras que una planta de 27.0 MMPCD presenta como otros gastos de capital fijo *17.1 MM\$US*.

### **7.3.3 COSTOS OPERATIVOS**

Estos costos comprenden los gastos de materia prima (Gas Natural), catalizadores, gastos de servicios: energía, gas natural como combustible y vapor.

En el análisis de costos operativos las dos zonas de influencia de las fuentes de gas natural como materia prima determinan diferencias relativamente moderas en los costos operativos, por tanto se analizara en partes separadas.



### **Talara – Refinería Talara;**

Cuyo costo de materia prima esta valorizado en 5.84 \$US/MMBTU, equivale, para una planta de 15.8 MMPCD un costo operativo de 3.11 \$US/MSCF; mientras que para una planta de 27.0 MMPCD es de 3.87 \$US/MSCF.

### **Lima- Refinería Conchán;**

Cuyo costo de materia prima esta valorizado en 5.11 \$US/MMBTU, equivale, para una planta de 15.8 MMPCD un costo operativo de 2.73 \$US/MSCF; mientras que para una planta de 27.0 MMPCD es de 3.49 \$US/MSCF.

#### **7.3.4 INTERÉS INTERCALADO EN EL PERIODO DE CONSTRUCCIÓN**

Son gastos generados por intereses debido a entidades financieras (bancos u otros), al igual que en los casos anteriores se considera un porcentaje de la inversión total en el límite de unidades. Esto equivale para una planta de 15.8 MMPCD un costo de 2.76 MM\$US; mientras que para una planta de 27.0 MMPCD es de 3.37 MM\$US.

#### **7.3.5 GASTOS DE ARRANQUE DE PLANTA**

Corresponde a la responsabilidad técnica, en la cual se debe garantizar la operación continua de las unidades alcanzando sin dificultad la capacidad de producción para la que se diseño la instalación. Para ambas capacidades de la planta estos costos son cercanamente aproximados y equivalen a un costo de 0.43 MM\$US.

## 7.4 INDICADORES DE RENTABILIDAD

- VALOR ACTUAL NETO (VAN)
- TASA INTERNA DE RETORNO (TIR)
- TIEMPO EN QUE SE RECUPERA LA INVERSIÓN (PAYOUT)

**Cuadro 7.1**

### INDICADORES DE RENTABILIDAD EN ESQUEMA GENERAL (I = 6%)

ESQUEMAS	CONCHAN 6.8 MMSCFD	CONCHAN 11.3 MMSCFD	CONCHAN 15.8 MMSCFD	CONCHAN 27.0 MMSCFD
INV. H <sub>2</sub>	21.845	28.206	33.714	45.435
INV. (IMPLÍCITA)	37.778	62.778	87.778	150.000
TOTAL DE INV.	59.623	90.984	121.492	195.435
VAN	147.723	273.184	317.897	485.487
TIR	29%	30%	30%	29%
PAYOUT	2.0	1.9	1.8	1.9

## 7.5 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

Se realizaron los siguientes análisis de sensibilidad

### 7.5.1 SENSIBILIDAD A LA TASA DE INTERÉS

Teniendo en cuenta las tasas de interés referenciales de 6,12 y 15 se analiza la sensibilidad del valor actual neto en las ganancias que pueda percibir Petróleos del Perú – PETROPERU S.A. como empresa estatal.

**Cuadro 7.2****SENSIBILIDAD DEL VALOR ACTUAL NETO A LA TASA DE INTERÉS**

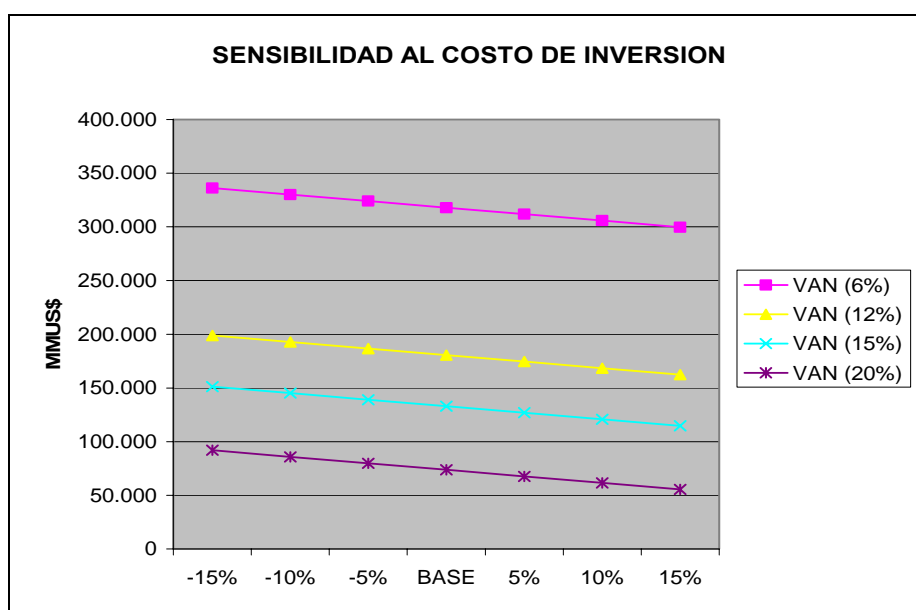
<b>ESQUEMAS</b>	<b>CONCHAN 6.8 MMSCFD</b>	<b>CONCHAN 11.3 MMSCFD</b>	<b>CONCHAN 15.8 MMSCFD</b>	<b>CONCHAN 27.0 MMSCFD</b>
<b>VAN 6%</b>	<b>147.723</b>	<b>273.184</b>	<b>317.897</b>	<b>485.487</b>
<b>VAN 12%</b>	<b>82.887</b>	<b>134.608</b>	<b>180.579</b>	<b>272.723</b>
<b>VAN 15%</b>	<b>60.413</b>	<b>99.048</b>	<b>132975</b>	<b>198.960</b>
<b>TIR</b>	<b>30%</b>	<b>31%</b>	<b>31%</b>	<b>31%</b>
<b>PAYOUT</b>	<b>1.9</b>	<b>1.8</b>	<b>1.8</b>	<b>1.9</b>

**7.5.2 SENSIBILIDAD A LA INVERSIÓN**

En este caso, se considero que los costos de inversión fluctúan entre los  $\pm 5\%$ ,  $\pm 10\%$  y  $\pm 15\%$  que el considerado en la evaluación económica base.

**Cuadro 7.3****SENSIBILIDAD DEL VALOR ACTUAL NETO A LA TASA DE INTERÉS**

<b>VARIACIÓN</b>		<b>-15%</b>	<b>-10%</b>	<b>-5%</b>	<b>BASE</b>	<b>5%</b>	<b>10%</b>	<b>15%</b>
<b>MMUS\$</b>	<b>INVERSIÓN</b>	<b>103.268</b>	<b>109.343</b>	<b>115.417</b>	<b>121.492</b>	<b>127.566</b>	<b>133.641</b>	<b>139.716</b>
	<b>VAN 6%</b>	<b>336.120</b>	<b>330.046</b>	<b>323.971</b>	<b>317.897</b>	<b>311.822</b>	<b>305.747</b>	<b>299.673</b>
	<b>VAN 12%</b>	<b>198.803</b>	<b>192.728</b>	<b>186.654</b>	<b>180.579</b>	<b>174.504</b>	<b>168.430</b>	<b>162.355</b>
	<b>VAN 15%</b>	<b>151.198</b>	<b>145.124</b>	<b>139.049</b>	<b>132975</b>	<b>126.900</b>	<b>120.825</b>	<b>114.751</b>
	<b>VAN 20%</b>	<b>91.920</b>	<b>85.845</b>	<b>79.771</b>	<b>73.696</b>	<b>67.621</b>	<b>31.547</b>	<b>55.472</b>
<b>TIR</b>		<b>34%</b>	<b>33%</b>	<b>31%</b>	<b>31%</b>	<b>29%</b>	<b>28%</b>	<b>27%</b>
<b>PAYOUT</b>		<b>1.6</b>	<b>1.6</b>	<b>1.7</b>	<b>1.8</b>	<b>1.9</b>	<b>2</b>	<b>2.1</b>



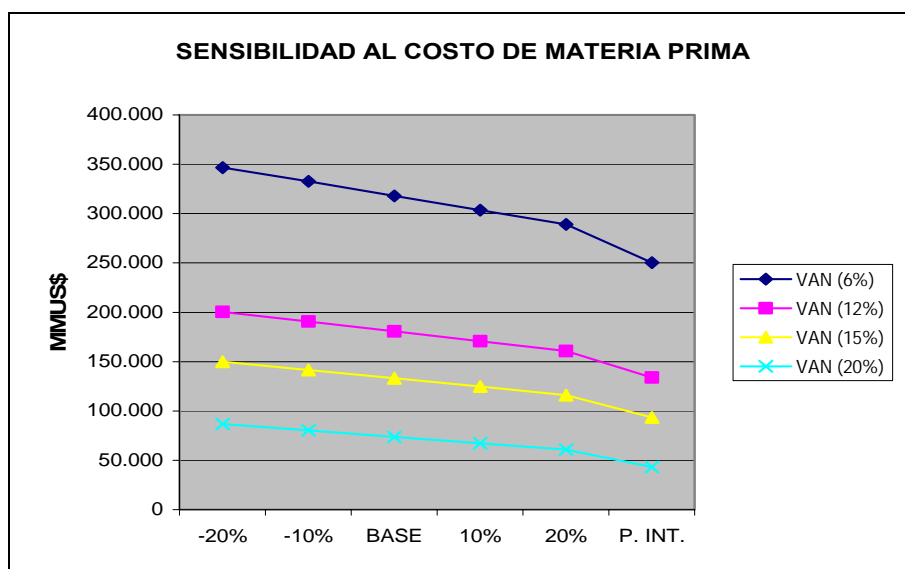
### 7.5.3 SENSIBILIDAD AL PRECIO DE LA MATERIA PRIMA

Para este caso se considera al gas natural dentro del valor commodity internacional, así como una variación del  $\pm 10\%$  y  $\pm 20\%$  el valor considerado en la evaluación económica base.

**Cuadro 7.4**

**SENSIBILIDAD A LA VARIACIÓN SOBRE LOS COSTOS DE GAS NATURAL**

VARIACIÓN		-20%	-10%	BASE	10%	20%	PARIDAD INT.
GN US\$/MMBTU		4.09	4.59	5.11	5.62	6.13	7.5
MMUS\$	VAN 6%	346.698	332.580	317.897	303.496	289.096	250.412
	VAN 12%	200.523	190.747	180.579	170.607	160.635	133.848
	VAN 15%	149.846	141.574	132.975	124.541	116.106	93.450
	VAN 20%	86.729	80.340	73.696	67.180	60.663	43.159
TIR		32%	31%	30%	29%	29%	26%
PAYOUT		1.7	1.6	1.8	1.9	2	2.2



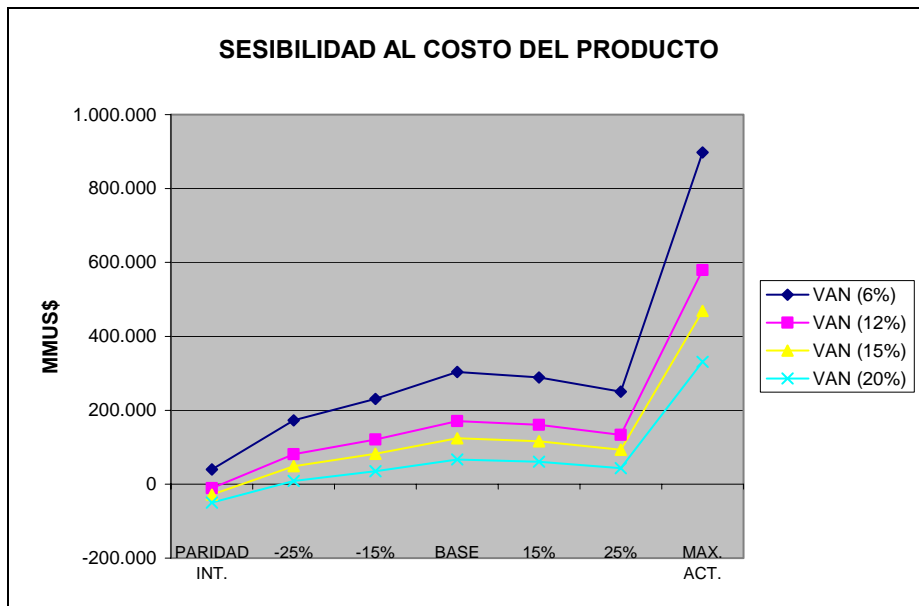
#### 7.5.4 SENSIBILIDAD AL PRECIO DEL DIESEL

Para este último caso se consideran la fluctuación que puedan existir entre el costo del barril de un diesel de bajo azufre (diesel LS) y un diesel de características típicas dentro de los precios referenciales de combustibles derivados de petróleo, así como las diferencias actuales de precios entre el diesel de importación y el diesel nacional.

**Cuadro 7.5**

**SENSIBILIDAD A LA VARIACIÓN SOBRE LOS COSTO DEL PRODUCTO (DIESEL 2)**

VARIACIÓN		PARIDAD INT.	-25%	-15%	BASE	15%	25%	MAX. ACT.
Δ DIESEL US\$/Bbl		5.2	7.5	8.5	10	11.5	12.5	26.5
MMUS\$	VAN 6%	39.696	173.001	230.959	303.496	289.096	250.412	897.481
	VAN 12%	-10.721	80.943	120.798	170.607	160.635	133.848	579.122
	VAN 15%	-28.197	49.031	82.609	124.541	116.106	93.450	468.748
	VAN 20%	-49.954	9.295	35.055	67.180	60.663	43.159	331.300
TIR		10%	21%	25%	29%	29%	26%	54%
PAYOUT		5.7	2.8	2.38	1.9	2	2.2	0.8



## CONCLUSIONES

- El gas natural se constituye como la principal fuente de hidrogeno a nivel nacional, debido a su bajo costo dentro del mercado interno a diferencia del mercado internacional donde es considerado un commodity. Esta situación unida a las características de procesamiento propias del gas natural como materia prima y su producción en los yacimientos del país excedente a los requerimientos del mercado nacional, descarta cualquier competencia ante otras alternativas y hace inevitable rechazar su uso como suministro en el procesamiento de hidrogeno y en generar como fuente potencial para el desarrollo de la industria petroquímica nacional.
- Respecto al precio del gas natural, es preciso indicar que el precio por debajo del 65% del precio internacional, cuya diferencia crece aun mas si se es considerado como consumidor independiente, pudiendo negociar directamente con el productor con el transportista y finalmente con el distribuidor, además de los beneficios que otorga la ley 28176 “Ley de promoción de la inversión en el procesamiento del Gas Natural” hacen viable económicamente cualquier proyecto de procesamiento industrial del gas natural como materia prima en la manufactura de productos intermedios y finales que permitan satisfacer las necesidades propias de su uso.
- La iniciativa para proteger el medio ambiente y mejorar su calidad debe considerar que la disponibilidad de hidrógeno representa un problema importante en refinerías principalmente en aquellas que tratan crudos medianamente pesados con altos contenidos de azufre y que requieren de buena calidad en sus productos, ya que teóricamente se dispone del hidrogeno a partir de los gases de reformado, pero generalmente estas cantidades son insuficientes para satisfacer los requerimientos de dichas unidades. Por lo tanto, la implementación de estas normas deben ser

coherentes con la posibilidad económica, financiera y operativa de las refinerías peruanas y del consumidor final.

- Las refinerías nacionales no podrían garantizar en la producción de diesel 2 niveles menores a 3000 ppm de azufre, que actualmente viene siendo procesado, (significativamente niveles de 50 ppm) para el 2010 sin considerar dentro de sus operaciones procesos de hidrotratamiento, principalmente hidrodeshulfurización, manteniendo un suministro constante de hidrogeno a través de una planta de procesamiento de este insumo a partir del gas natural.
- La problemática del suministro de Diesel 2 con niveles de 50 ppm, relacionada al abastecimiento que tiene como punto de partida la costa del país, (Refinería Talara, Refinería Conchan y otras) logra ser viable económicamente por la demanda de Diesel 2 y fácil acceso a los mercados comerciales de hidrocarburos, mientras que la problemática del suministro de Diesel 2 con bajo azufre en la selva es mas complejo y lograría generar un problema social, por los fuertes incrementos del precio de los combustibles.
- De no existir el gas natural dentro del esquema nacional de reservas de hidrocarburos, el craqueo de la carga limitada por el procesamiento de hidrocarburos mas pesados dan como resultado coque que se acumula en el catalizador; para este caso particular, el uso de un prereformador, que utiliza una cama adiabática de catalizador a baja temperatura, puede ser usado como tratamiento previo para permitir que alimentaciones más pesadas sean utilizadas sin coquefacción.



## RECOMENDACIONES

- Implementar al más breve plazo un nuevo esquema de procesamiento, dirigido a la producción de diesel de bajo azufre, el cual debe contar con una planta de producción de hidrogeno enlazada directamente a una planta de Hidrodesulfurización y Recuperación de Azufre, identificando terrenos nuevos y adyacentes a las unidades de procesamiento a fin de poder contar con la unidades de servicios industriales y auxiliares propios. Tal implementación se hace impostergable, debido al cronograma vigente de la adecuación del diesel a las nuevas especificaciones.
- La capacidad variable de producción Vs la demanda nacional constante de diesel incluyendo la importación de diesel y proyectos futuros de ampliación plantean, según el análisis económico, desarrollar plantas de producción de hidrogeno de mediana capacidad 11.3 MMPCD (90.984 MMUS\$), que permitan flexibilizar la producción a un consumo máximo, para el caso de volúmenes de procesamiento de diesel nacional ó volúmenes menores en el caso de contar parcialmente con diesel importado. Esto no ocurre con un volumen mayor de procesamiento, 15.8 MMPCD (121.492 MMUS\$) y 27.0 MMPCD (195.436 MMUS\$), que incrementarían los gastos de operación y detallarían una capacidad instalada de producción pasiva.
- Invitar a firmas Licenciadoras de procesos de hidrotratamiento para elaborar estudios más detallados y complejos de procesamiento, adecuados a la realidad nacional de nuestras refinerías, así como para incentivar la cultura de cambio y mejora en el personal a la par del comportamiento histórico y la proyección futura en los esquemas de refinación.
- Promover el desarrollo del proyecto, mediante la participación del capital privado o en asociación con compañías internacionales de gran capacidad de recursos económicos y tecnológicos, que permitan el financiamiento y su

inmediata implementación, lo cual es factible debido a la rentabilidad del proyecto.

- Complementar en un futuro, con la implementación de procesos de hidrotratamiento e hidrocraqueo, incluso una planta termoeléctrica a fin de aprovechar al máximo el consumo de gas natural, analizando en este caso que el déficit de generación hidroeléctrica justifique integrar los esquemas refineros a la generación termoeléctrica.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Chauvel Alain y Lefebure Gilles. *Technical and Economic Characteristic. Petrochemical Processes*. Publicaciones del Instituto Francés del Petróleo. 1989.
2. Gunarson Harol. *Industrial Gases in Petrochemical Processing*. Marcel Dekker Inc. 1998.
3. Parkash Surinder. *Hydrogen Production and Recovery. Refining Processes Handbook*. Gulf Professional Publishing. 2003. 153-175
4. Wuithier Pierre. *El Petróleo, Refino y Tratamiento Químico*. Publicaciones del Instituto Francés del Petróleo. Tomo I. 1971.
5. Fleshman James D. *Hydrogen production. Handbook of Petroleum Refining Processes*. Tercera Edición. Mc Graw-Hill. 2004. 6.3 – 6.33
6. Kirk Raymond E. y Othmer Donald F. *Enciclopedia de Tecnología Química*. Primera Edición. Tomo IX. Mexico. 1962. 211-227.
7. Erossa Martín Victoria E. *Proyectos de Inversión en Ingeniería*. Editorial Limusa. Mexico. 1987
8. Max S. Peters y Klaus D. Timmerhaus. *Diseño de Plantas y su Evaluación Económica para Ingenieros Químicos*. Editorial Geminis S.R.L. Buenos Aires. 1978
9. Alvares Velden, Claudio A. Estudio de Prefactibilidad Técnico – Económica de la Obtención Biotecnológica de Gas Hidrógeno. Biblioteca Universia.  
[http://www.cybertesis.cl/tesis/uchile/2002/alvarez\\_c/html/index-frames.html](http://www.cybertesis.cl/tesis/uchile/2002/alvarez_c/html/index-frames.html)
10. Us. Departamento of Energy. Fósil Energy: DOE's Hydrogen from Natural Gas R&D Program.  
<http://fossil.energy.gov/programs/fuels/hydrogen/hydrogen-from-gas.html>

11. Textos Científicos. Biomasa.  
<http://www.textoscientificos.com/energia/biomasa> 02/09/2002.
12. Haldor Topsøe A/S. Hydrogen & Synthesis Gas. Información Técnica.  
<http://www.topsoe.com/site.nsf/all/>
13. Mecola Guadamos Nilton A. Instalación de una Unidad de Tratamiento Químico para el LCO de la Refinería Talara – Petroperu S.A. empleando Tecnología de Hidrodesulfurización. Tesis Universidad Nacional de Trujillo. Talara 2002
14. Espinoza Alvarez J. Diseño de una Planta para la Obtención de Hidrógeno a partir del Gas Natural. Tesis Universidad Nacional de Ingeniería. Lima 1975.
15. De Benitos F. Albertos. Procesos de Hidrotratamiento para Producir Diesel de Bajo Azufre. Ingeniería Química. Marzo 2002. 87-92
16. C. Vereda Alonso, C. Gómez, F. García Herruzo y J. M. Rodríguez Maroto. Producción de Bigás a partir de Residuos Vegetales. Ingeniería Química. Febrero 2006. 114-121
17. Proyectos de Hidrodesulfurización. Ingeniería Química. Diciembre 2004. 75-77.
18. J. Andrés Martínez, P.R.A.D.O. Energía y Medioambiente, S.L. y A. Santos García. La Cogeneración en la Economía del Hidrógeno. Ingeniería Química. Marzo 2004. 91-98
19. E. López, N. Arrien, J. Antoñanzas, A. Egizabal, M. Belsue y J.M. Valero. Producción de Hidrógeno a partir de Residuos Mediante Fermentación. Ingeniería Química. Abril 2005. 175-180
20. Gas Processes 2002. Hydrocarbon Processing. Mayo 2002. 88-97
21. Navarro Uribe Uriel. GRACE. Charla Presentada en Talara, Perú. 2006. Fotocopia.

**Usted puede acceder a los anexos consultando el formato físico de la tesis.**