



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DESULFURACION DE DIESEL: COMPARATIVO TECNOLOGICO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO

PRESENTA:

ALEXANDER MENDOZA ACOSTA



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

MEXICO, D. F.

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

PROFESORES

Presidente	M. Alejandro Anaya Durand
Vocal	Ing. José Agustín Texta Mena
Secretario	Ing. Ernesto De Jesús González Alatorre
1er. Suplente	Ing. Humberto Rangel Dávalos
2°. Suplente	Dr. Pedro Roquero Tejeda

México Distrito Federal



Ing. Ernesto de Jesús González Alatorre
Asesor del tema



C. Alexander Mendoza Acosta
Sustentante

DEDICATORIAS

La dificultad, de todo proyecto que emprendemos en la vida se reduce al contar con el apoyo de las personas que estimamos. Es por ello que deseo expresar mi agradecimiento a todos aquellos que hicieron más agradable la realización de esta tesis.

A Laureano Mendoza Camacho y Yolanda Acosta Arellano, por todo el cariño, confianza y ayuda que me han procurado, por alentar e impulsar todos mis deseos y por ser siempre los mejores padres del mundo.

A Anita, por demostrar siempre una actitud positiva ante la vida y por su inconmensurable espíritu motivador, que alegra la vida de quienes la conocemos.

A Jenny Elizabeth, por ser tan especial en mi vida, por motivarme y por darme la felicidad de su compañía.

Al Ing. Ernesto de Jesús González Alatorre, por hacer posible la realización de este trabajo, y por guiar mis primeros pasos en el desempeño profesional de la carrera de Ingeniería Química.

Al M. en I. Alejandro Anaya Durand,
quien siempre ha sido un ejemplo a
seguir, tanto en el ámbito profesional
como en el personal y el académico.

Al Ing. José Agustín Texta Mena,
quien siempre se ha distinguido por
su excelente calidad humana, por sus
oportunos consejos y por la confianza
que me ha brindado.

Al Ing. Miguel Angel Ortiz García, por
su valiosa amistad y por la ayuda en
la realización de este trabajo.

A Adolfo, Roberto y Lucero, por su
gran capacidad de hacerme sentir
feliz.

A todos ustedes:

El mejor de los éxitos

“DESULFURACIÓN DE DIESEL: COMPARATIVO TECNOLÓGICO”

INTRODUCCIÓN

PÁG.

CAPÍTULO I “EL DIESEL EN EL ACTUAL ENTORNO MUNDIAL”

1.1 Definición de Diesel	1
1.1.1 El contenido de azufre	2
1.1.2 El contenido de compuestos aromáticos.	3
1.1.3 El número de cetano.	4
1.2 Calidades de Diesel	4
1.3 Emisiones contaminantes de los motores diesel.	6
1.4 El azufre, su presencia y sus consecuencias.	8
1.4.1 Procedencia del azufre en los combustibles fósiles	8
1.4.2 Tipos de compuestos organosulfurados en el Diesel	9
1.4.3 Destino de los compuestos organosulfurados, posterior a la combustión.	12
1.5 Necesidad de regular el contenido de azufre en los combustibles	13
1.5.1 Globalización	17
1.5.2 Desarrollo sustentable	18
1.5.3 Peligro Ambiental	20
1.6 Regulaciones y tendencias mundiales en el contenido de azufre	21
1.6.1 Estados Unidos de América	21
1.6.2 Unión Europea.	24
1.6.3 Japón	26
1.6.4 China	27
1.6.5 Regulaciones nacionales para el combustible Diesel	29

CAPÍTULO II “ECONOMÍA DEL DIESEL Y LA DESULFURACIÓN”

2.0 Estudio de Mercado	31
2.1. Características del producto	31
2.1.1. Definición del producto	31
2.1.2. Importancia del combustible diesel	32
2.1.3 Usos principales	32
2.1.4. Propiedades fisicoquímicas del producto y materias primas	33

2.2. Métodos analíticos de caracterización	36
2.3. Especificaciones actuales del combustible diesel en México y de organismos internacionales	37
2.4. Análisis de la demanda	38
2.4.1. Demanda interna	38
2.4.2. Producción de productos petrolíferos	41
2.4.3. Consumo Nacional Aparente	45
2.5 Impactos Económicos	47
2.5.1 Sistemas de Refinación	47
2.5.2 Industria Automotriz	49
2.5.3 Consumidores	50

CAPÍTULO III
“TECNOLOGÍAS DE DESULFURACIÓN”

3.0 Enfoques Tecnológicos	52
3.1 Hidrodesulfuración HDS	52
3.2 Nuevas Tecnologías	56

CAPÍTULO IV
“PROCESOS DE DESULFURACIÓN Y COMPARACIÓN TÉCNICA DE LOS MISMOS”

4.1 TECNOLOGÍAS BASADAS EN HDS	63
4.1.1. Proceso Syn Sat	63
4.1.2. Proceso Topsoe	67
4.1.3. Proceso MHUG	70
4.1.4 Comparación técnica de Tecnologías basadas en HDS	72
4.1.5 Evaluación técnica	75
4.1.6 Selección técnica del proceso	78
4.1.7 Alternativa de mejora (revamp) a los procesos existentes basados en HDS.	80
4.2 Tecnologías no convencionales	84
4.2.1 Tecnología ASR de Unipure Corp.	84
4.2.2 Tecnología Sulphco	94
4.2.3 Tecnología S Zorb	101
4.2.4 Tecnología CdHDS	106
4.2.5 Comparación tecnológica de “Tecnologías No Convencionales”	113

4.2.6 Evaluación tecnológica	116
4.2.7 Selección técnica del proceso	119
CONCLUSIONES	122
BIBLIOGRAFÍA	125

Introducción.

Con el paso del tiempo, las características y especificaciones de todos los productos y servicios se enfrentan a cambios generados por la evolución de las tecnologías, las necesidades naturales, el cambio de las modas o simplemente los gustos de los consumidores. En el caso de los productos químicos, tales cambios son impulsados por factores de tipo ambiental, político y económico, y son enfrentados mediante la creación o adaptación de tecnologías novedosas y económicamente viables.

En todos los tipos de industrias, las empresas que se rezagan tecnológicamente y no son capaces de afrontar los cambios del medio, están condenadas a perecer y salir del mercado. Es por ello que se deben reconocer cuales son los factores que eventualmente impulsarán un cambio y cuales son las tecnologías en el estado del arte que se podrán emplear para enfrentarlos.

Es pues el motivo de la presente tesis el de aportar herramientas útiles para afrontar las exigencias futuras en la calidad en nuestro combustible diesel para no convertirnos en un país rezagado, evitando así, la necesidad de abrir el mercado de combustibles a empresas extranjeras.

En los últimos años, se ha incrementado en gran medida el interés en los procesos de desulfuración profunda de destilados intermedios. Esto es debido a que los oxácidos de azufre, contenidos en los gases exhaustos de diesel, son causa de contaminación ambiental y de lluvia ácida. Para proteger el medio ambiente de la contaminación, el contenido de azufre en el combustible diesel es en el presente de 0.05% en peso en México, Europa y Japón, pero será reducido a límites entre 0.0015 y 0.005% en los próximos 2 años.

Con las tecnologías que se cuenta en la actualidad, no es posible reducir el contenido de azufre del diesel a menos de 0.03%, es por ello que las grandes y

pequeñas empresas dedicadas a la producción de tecnologías comenzaron a desarrollar opciones al hidrotreatmento convencional. Muchas de estas empresas se enfocaron hacia procesos capaces de sustituir a los actuales, mientras que otras desarrollaron procesos complementarios.

El gobierno mexicano, a través de la Secretaría de Relaciones Exteriores, anunció el día 9 de enero de 2002, en el comunicado No. 001/02 en L.A. California, que reduciría el contenido de azufre en sus combustibles fósiles a 0.005% y que dicha reducción se encontraría como norma en el año 2003. Sin embargo, esto no ocurrió. La razón por la que no se pudo cumplir con dicha meta fue que en el momento no se disponía de opciones tecnológicas reales para poder desulfurar a esos niveles.

En la presente Tesis, se presentan los factores que dan lugar a los cambios en las especificaciones del combustible diesel y se enfatiza la necesidad de contar con tecnologías novedosas para poder cumplir con los estándares cada día más rigurosos que el mercado de combustibles demanda.

A lo largo del primer capítulo se definen los conceptos generales necesarios para el desarrollo de la tesis, se describen factores que impulsan el cambio en la calidad del combustible diesel y se presenta el panorama legislativo que regula las características del citado energético alrededor del mundo con la finalidad de conocer hacia donde se dirigen las tendencias de producción del hidrocarburo.

Durante el capítulo segundo se abordan temas relativos a la economía del diesel, a la de las empresas que lo producen y a la de sus consumidores. Tal capítulo se divide esencialmente en dos diferentes etapas, la primer parte se enfoca a la importancia del diesel (la que posee de manera directa) en los mercados nacionales e internacionales y al análisis de demanda de dicho combustible en nuestro país, por otro lado, la segunda parte analiza los efectos económicos que el cambio de calidad traerá consigo y como afectarán estos en la

industria de la refinación, en la industria automotriz y en la sociedad como organización consumidora de energía.

A lo largo del tercer capítulo se exponen de manera breve las características de los procesos de desulfuración y se plantea una división entre “tecnologías convencionales” y “tecnologías no convencionales” para su subsiguiente estudio por separado en el capítulo cuarto.

Por último, se presentan las tecnologías existentes (convencionales y no convencionales) que cumplen el fin de desulfurar cargas de diesel, se analizan desde los puntos de vista técnicos, comerciales y económicos y al final se comparan mediante la técnica de *evaluación matricial*.

Las conclusiones que se presentan al final corresponden a los resultados obtenidos a través de los análisis y las evaluaciones realizados a lo largo de todo este texto.

Capítulo I

“El Diesel en el Actual Entorno Mundial “

1.1 Definición de Diesel

El diesel es una mezcla de compuestos de hidrocarburos que es obtenido básicamente de la destilación primaria del petróleo (crudo), aunque significativas cantidades del mismo se obtienen también del tratamiento de gasóleos y del tratamiento de los residuos atmosféricos y de vacío¹ (planta FCC, planta H-OIL, tecnologías de Fondos de Barril). Después de ser obtenido de estos procesos, es necesario proporcionarle un tratamiento con el fin de mejorar sus características físicas y químicas, durante este proceso, es necesario reducir la concentración de compuestos de azufre y de nitrógeno, reducir el contenido de compuestos aromáticos y aumentar el número de cetano (ver punto 1.11 y más). Todas estas acciones conllevan a un aumento en la calidad del diesel y, por tanto, un aumento a su valor económico.

El diesel, como combustible fósil, ha sido empleado alrededor del mundo con gran aceptación. Gracias a sus características físicas y químicas es idóneo para ser empleado en los motores de tipo explosión (motores diesel), con lo cual se puede obtener energía mecánica para proporcionar potencia a vehículos, máquinas y equipos industriales o generadores de energía eléctrica, para cubrir otro tipo de necesidades humanas.

El sistema del motor diesel provee una mayor eficiencia que el que emplea gasolina², por ello es usado normalmente en aplicaciones que requieren de un alto rendimiento energético, como lo son el impulso de maquinaria pesada, camiones de gran tonelaje, autobuses, barcos y generadores de energía eléctrica.

¹ BRADY, Robert N. "Modern Diesel Technology". Prentice Hall. USA. 1995. Pág. 9.

² Enciclopedia Ilustrada Cumbre. Tomo V. Editorial Cumbre, S.A. México. 1990. Pág. 118.

Su calidad es medida empleando diverso parámetros que se describen en secciones posteriores.

1.1.1 El contenido de azufre

El contenido de compuestos de azufre es un parámetro de suma importancia para la calidad de los combustibles, ya que al quemarse en los motores, dichos compuestos producen emisiones de SO_x y otros contaminantes que al pasar a la atmósfera, mediante diversas reacciones químicas, producen sulfatos, mismos que, al combinarse con la humedad ambiental pueden producir el ácido sulfúrico que es uno de los compuestos responsables de la lluvia ácida³.

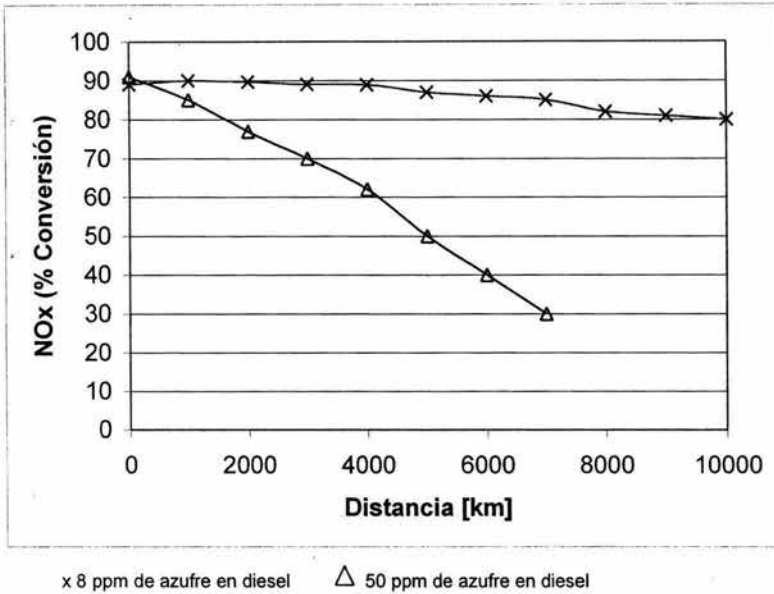
Además de producirse contaminación directa (debido a la combustión de moléculas de azufre), el convertidor catalítico de los vehículos en que se emplea combustible con alto contenido de azufre, se ve afectado por la actividad de estos últimos compuestos y pierde capacidad para reducir los óxidos de nitrógeno⁴. Este tipo de acción indirecta es demasiado contaminante, pues los óxidos de nitrógeno que se producen debido a la reducción de actividad de los convertidores catalíticos resultan más tóxicos y dañinos a la atmósfera que los propios óxidos de azufre.

A continuación se presenta la gráfica de reducción de actividad hacia NO_x de un convertidor catalítico por el efecto del contenido de azufre. En la gráfica se compara el porcentaje de conversión de compuestos de nitrógeno contra la distancia recorrida por el vehículo en kilómetros, o sea que la pérdida de actividad del convertidor catalítico depende no sólo del contenido de azufre en el combustible sino también del uso que se le haya dado al motor.

³ MOULTON, S. Davis. "Diesel Fuel Quality and Effects of Fuel Additives". Transportation Research Board. U.S.A. 1984. Pág. 57.

⁴ De documento 080499AU de "California Air Resources Board" proporcionado por Daimler Chrysler. (Consulta por Internet www.arb.ca.gov/fuels/qasoline/carfg3/mtgs/080499au.pdf)18/07/03.

Figura 1.1 "Envenenamiento del Convertidor catalítico por el contenido de azufre en el combustible Diesel"⁵



1.1.2 El contenido de compuestos aromáticos.

Dependiendo del origen del crudo y de los procesos de tratamiento, el diesel contendrá en mayor o en menor medida compuestos aromáticos que al evaporarse a la atmósfera sin ser quemados afectarán de diversas maneras los equilibrios biológicos que existen en los ecosistemas.

Uno de los principales riesgos de este tipo de compuestos se manifiesta cuando entran en contacto con el ser humano pues al ser inhalados pueden producir cáncer y /o complicaciones al sistema respiratorio⁶.

⁵ Doc.080499AU. Op. Cit. Pág. 3.

⁶ TRAVIS, Curits C. "Carcinogen Risk Assessment". Segunda Edición. Plenum Pub Corp. U.S.A. 1988. Pág. 318.

1.1.3 El número de cetano.

"El índice de cetano es un medio para determinar la calidad de la ignición del diesel y es equivalente al porcentaje por volumen del cetano en la mezcla con heptametilnonano"⁷, la cual se compara con la calidad de ignición del combustible, prueba (ASTM D-613). Mientras más alto sea el valor de cetano en el diesel, la eficiencia del motor será mayor, la mayoría de los motores están diseñados para funcionar con números de cetano de 30 a 55. El número de cetano en el diesel es comparable al número de octano para las gasolinas.

1.2 Calidades de Diesel

Este combustible puede ser empleado en diversos tipos de equipos, cuyas dimensiones pueden variar en rangos muy amplios, además, las condiciones geográficas del lugar en donde se consume, no siempre son las mismas, es por ello que existe una flexibilidad en las calidades de diesel.

Por ejemplo, en el caso en que se emplea para fábricas, barcos o generadores de grandes dimensiones, se puede realizar un tratamiento de las emisiones con el uso de equipos lavadores de gases y/o algún otro tipo de dispositivo ambiental; sin embargo, este tipo de tratamiento es prácticamente imposible en el caso de las emisiones de vehículos o maquinas pequeñas. Es sabido también, que en las grandes ciudades las emisiones resultan más dañinas debido a la gran cantidad de equipos y vehículos concentrados en pequeños territorios, mientras que en las zonas no urbanizadas estos efectos son minimizados por la baja densidad de emisiones en el ambiente.

De acuerdo a lo anteriormente expuesto, en México contamos con varias calidades de diesel, al igual que en gran parte del mundo. Como es de esperarse, la mayor calidad del combustible debe ser obligatoria para su uso en vehículos circulantes

⁷ MOULTON, S. Davis. "Diesel Fuel Quality and Effects of Fuel Additives". Op. cit. Pág. 57.

en áreas altamente urbanizadas y la menor calidad debe ser permitida para grandes equipos en zonas rurales.

En la actualidad, Petróleos Mexicanos (PEMEX) pone a la venta al público diesel con 4 diferentes categorías que son: Diesel Sin, Diesel Desulfurado, Diesel Marino Especial y Diesel Industrial Bajo Azufre. Sus especificaciones son presentadas a continuación.

Tabla 1.0 Calidades de Diesel⁸

PRUEBAS	UNIDADES	DIESEL SIN	DIESEL DESULFURADO	DIESEL MARINO ESPECIAL	DIESEL INDUSTRIAL BAJO AZUFRE
Especificación No.		301/2000	302/2000	303/2000	304/2000
Número de cetano		52-55	45 MIn.	40 MIn.	---
Azufre total	% Peso	0.05	0.50	0.05	0.05
Aromáticos	% Peso	30 máx.			
T10	°C	275 máx.			
T90	°C	345 máx.	350	350	
Fecha de Rev.					

Es importante notar que no se debe establecer una calidad de diesel sino varias, con el fin de proveer a cada necesidad y a cada lugar geográfico un buen combustible, sin afectar su ecología, pero no sin tomar en cuenta sus aspectos económicos. Por ejemplo, imponer altos parámetros de calidad a un diesel que será usado en un tractor en el campo, afectaría tanto al productor del combustible (en México, PEMEX) ya que

⁸ Worlwide 1998, "Diesel Fuel Quality Survey, Paramins"; Pemex Refinación, promedio de 1999.

todo el combustible que tendría que producir sería de alta calidad reflejándose en altos costos de operación, como al consumidor, pues este último tendría que pagar una cantidad más elevada por la adquisición del combustible que es indispensable para su actividad.

Las calidades del combustible diesel presentadas en este punto, corresponden a las actuales, pero están siendo impulsadas hacia una mejora en la mayoría de sus parámetros debido a una tendencia mundial para producir combustibles más limpios y más eficientes, así que estas especificaciones cambiarán en los próximos 2 ó 3 años y dicho cambio es el motivo de este estudio.

1.3 Emisiones contaminantes de los motores diesel.

Las emisiones de los motores diesel comprenden componentes en fase gas y en partículas sólidas suspendidas. Dentro el grupo de los compuestos gaseosos, se encuentran: los compuestos de nitrógeno, los compuestos de azufre, algunos hidrocarburos, el monóxido y el dióxido de carbono, vapor de agua y el aire que fue alimentado en exceso. El efecto global de estas emisiones al ser liberadas a la atmósfera, es principalmente una contribución al efecto invernadero, además, existe en estos gases un efecto cancerígeno debido a algunos compuestos aromáticos que no son quemados por completo, como lo puede ser el benceno⁹.

Los óxidos de nitrógeno y de azufre son considerados altamente contaminantes en la atmósfera ya que no sólo dañan a los organismos vivos, sino que a través de diversas reacciones químicas, causan estragos en construcciones, muebles e inmuebles en las grandes ciudades.

⁹ "Regulatory Impact Analysis: Heavy-Duty Engine and Vehicle Standards and Highway Diesel Fuel Sulfur Control Requirements". EPA420-R-00-026. E.U.A. 2000.

Los hidrocarburos que escapan a la atmósfera resultan también contaminantes ya que, dependiendo de su naturaleza química, pueden producir diferentes impactos negativos en los ecosistemas.

Las partículas de materia son altamente contaminantes debido a que causan efectos dañinos en los sistemas respiratorios de los seres vivos, corrosión y desgaste en los materiales y efectos carcinógenos para el ser humano¹⁰.

La emisión de partículas de materia a la atmósfera por combustibles diesel, se produce por dos vías; una de ellas es la emisión directa de partículas de materia de los motores diesel, en cuyo caso las partículas se denominan primarias, en el segundo caso, las partículas son formadas a partir de los compuestos gaseosos emitidos por el motor, en este caso son denominadas secundarias.

Al entrar a la atmósfera, las partículas de materia pueden sufrir transformaciones fisicoquímicas que las llevan a adquirir mayor toxicidad y efectos nocivos para los seres vivos que se puedan hallar expuestos a estas sustancias contaminantes por medio de la respiración o algún otro tipo de contacto con el cuerpo.

Las partículas primarias se encuentran integradas primordialmente por material carbonaceo en combinación con pequeñas cantidades de ácido sulfúrico, cenizas y trazas de metales. La estructura de las partículas de materia, y sus reducidos tamaños (en promedio 0.2 micras), hacen que estas posean una gran superficie de área por gramo de masa, confiriéndoles una excelente capacidad para acarrear, como adsorbentes, cantidades significativas de compuestos orgánicos e inorgánicos a través de la atmósfera.

En conclusión, las emisiones de los motores diesel, resultan tan perjudiciales a la salud y al medio ambiente que es necesario controlarlas.

¹⁰ PENTAWAMA P. "Effect of PM10 pollution in Bangkok on children with and without asthma". *Pediatr Pulmonol.* Vol. 37. Marzo. Tailandia. 2004. Pág. 190.

1.4 El azufre, su presencia y sus consecuencias.

El presente estudio se basará en las tecnologías de desulfuración que existen para el tratamiento de combustible diesel. Durante estos procesos existen muchas implicaciones debido a la complejidad de las reacciones químicas involucradas en derivados de petróleo, sin embargo, la mayor atención se concentrará en la ruta que siguen los compuestos de azufre. Para ellos es necesario conocer como se encuentra el azufre en los combustibles, por qué y que consecuencias origina.

1.4.1 Procedencia del azufre en los combustibles fósiles

De acuerdo a lo mencionado en la primer parte de éste capítulo, el diesel se obtiene como producto de la destilación primaria del petróleo y también del tratamiento de gasóleos pesados y de residuos tanto atmosféricos como de vacío, pero de cualquier modo, la materia prima es el petróleo crudo y el azufre que se encuentra en el diesel proviene precisamente del que existe en la materia prima citada.

Existen diversas teorías acerca de la generación del petróleo, pero la que ha sido aceptada por prácticamente todos los investigadores, indica que el petróleo es de origen orgánico y que se creó como resultado de un complejo proceso físico-químico en el interior de la tierra, en el que, debido a la presión y las altas temperaturas, se produjo la descomposición de enormes cantidades de materia orgánica que se convirtió en aceite y gas. Esa materia orgánica está compuesta fundamentalmente por el fitoplancton y el zooplancton marinos, al igual que por materia vegetal y animal, todo lo cual se depositó en el pasado, en el fondo de los grandes lagos y en el lecho de los mares.

La composición elemental del petróleo normalmente está comprendida dentro de los siguientes intervalos:

Tabla 1.2 "Composición del Petróleo"¹¹

Elementos	% Peso
Carbón	84 – 87
Hidrógeno	11 – 14
Azufre	0 – 2
Nitrógeno	0.2

El hecho de que el petróleo se haya generado a partir de la descomposición de materia orgánica aclara la presencia de compuestos azufrados en el mismo, ya que la materia orgánica contiene pequeñas cantidades de azufre, algo que se puede apreciar claramente cuando se emite anhídrido sulfuroso en la descomposición de restos de seres vivos.

Por tanto, si el diesel es producido a partir del petróleo y el petróleo contiene compuestos azufrados, es claro que el diesel contiene también compuestos de azufre y la cantidad de estos en el combustible dependerá de el tipo de crudo empleado como materia prima y de las temperaturas de corte del combustible.

1.42 Tipos de compuestos organosulfurados en el Diesel

El tipo de compuestos de azufre en cada combustible, depende, al igual que el tipo de moléculas de hidrocarburos, de las temperaturas de corte en la destilación de dicho combustible. En el caso del diesel, encontramos primordialmente cinco diferentes clases de compuestos de azufre que son: tioles, sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos.

De acuerdo a la reactividad que estos compuestos presentan ante un tratamiento de hidrodesulfuración, pueden ser clasificados en dos grupos; los que presentan una

¹¹ Tabla tomada del artículo "El Origen y Composición del Petróleo". (Consulta por Internet http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/39/html/SEC_8.html) 8/04/03.

mayor reactividad al hidrotreatmento son: los tioles, los sulfuros, los disulfuros y los tiofenos, que conforman el primer grupo, y los que son parte del segundo son: los benzotiofenos, los dibenzotiofenos y sus derivados sustituidos que son conocidos como *compuestos poliaromáticos azufrados*¹².


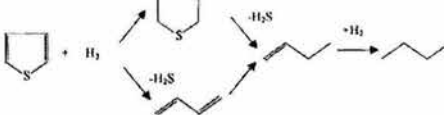
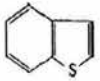
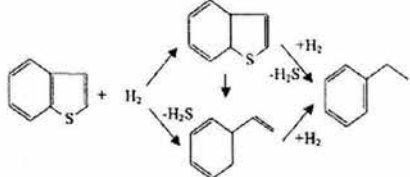
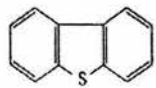
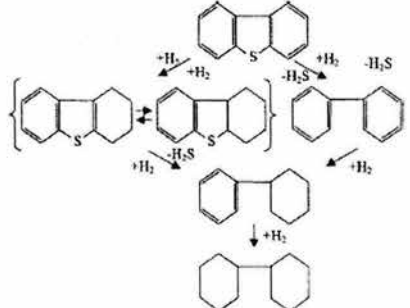
¹² TOPSOE, H. "Hydrotreating Catalysis". Springer. Alemania. 1996. Pág. 114-116.

A continuación se presentan dichos compuestos en su forma genérica.

Tabla 1.40 “Compuestos azufrados en Diesel y sus rutas de Reacción”¹³

I.V. Babich, J.A. Modlyn / Fuel 82 (2003) 607–631

611

Type of organic sulfur compound	Chemical structure	Mechanism of hydrocracking reaction ^a
Mercaptanes	$R-S-H$	$R-S-H + H_2 \rightarrow R-H + H_2S$
Sulfides	R^1-S-R^2	$R^1-S-R^2 + H_2 \rightarrow R^1-H + R^2-H + H_2S$
Disulfides	$R^1-S-S-R^2$	$R^1-S-S-R^2 + H_2 \rightarrow R^1-H + R^2-H + H_2S$
Thiophene		
Benzothiophene		
Dibenzothiophene		

^a Reaction pathway for alkylated thiophene, benzothiophene and dibenzothiophene is similar to the reaction of nonalkylated counterparts.

Observando la forma y complejidad de las moléculas de los diversos tipos de compuestos azufrados, se puede inferir claramente que la diferencia en su reactividad con hidrotratamiento se debe en gran parte a la posición del átomo de azufre en la molécula y a la disposición de los átomos que la rodean, esto significa que mientras

¹³ Tomada de: BABICH, I.V. “Science and Technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review”. FUEL. Vol. 82. EUA. 2003. Pág. 607.

más impedimentos estéricos se tengan en la molécula para llegar al átomo de azufre, más difícil será su tratamiento por medio de reacciones químicas.

El efecto sobre la reactividad que se produce por los grupos sustituidos, es diferente según la posición en la que se encuentren. Si el grupo se encuentra adyacente al átomo de azufre, la reactividad a la hidrogenación será reducida, mientras que si se encuentra lejos de dicho átomo (especialmente cuando se trata de grupos metilo) incrementará la reactividad.

1.43 Destino de los compuestos organosulfurados, posterior a la combustión.

Al quemarse en el motor, el combustible diesel genera emisiones de partículas y diversas especies químicas en fase gaseosa. Cuando la temperatura de estos gases supera los 500 °C, el azufre contenido en las moléculas organosulfuradas, es convertido a SO_2 y SO_3 ¹⁴, conocidos genéricamente como SO_x u óxidos de azufre, al ser liberados a la atmósfera estos compuestos, a través de diversas reacciones químicas y en combinación con la humedad presente en el medio ambiente, se produce ácido sulfúrico que posteriormente cae a la tierra y a los cuerpos de agua en forma de lluvia ácida.

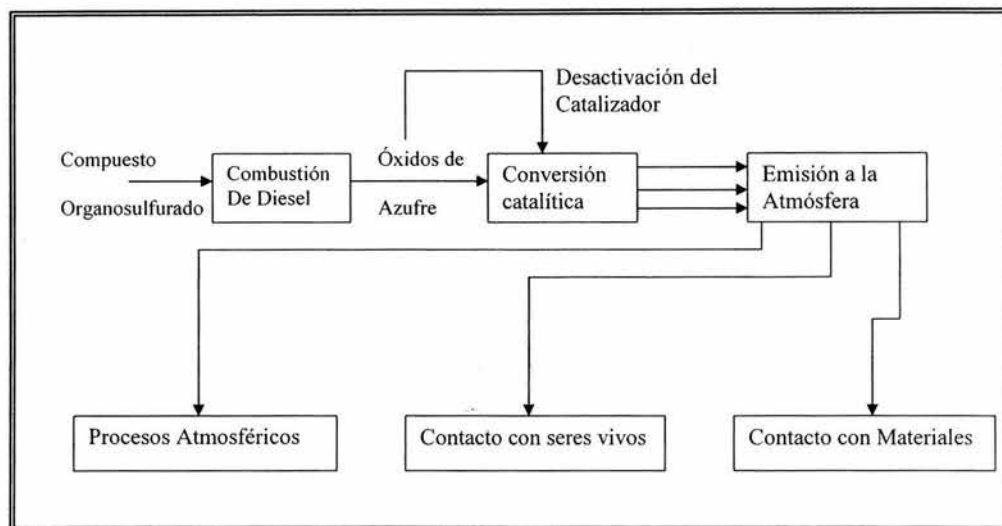
Además, el azufre causa una disminución de la actividad en el convertidor catalítico, lo que degenera en mayor emisión de otros gases como son los óxidos de nitrógeno y en un aumento en la emisión de partículas de materia contaminantes, incrementando de esta manera la contaminación directa e indirectamente¹⁵.

Los resultados de la combustión de los compuestos organosulfurados contenidos en los combustibles, pueden ser esquematizados de la siguiente manera.

¹⁴ HAMRIM, Morooka S. Chemical Engineering Science, Vol. 32. E.U.A. 1977, Pág. 135.

¹⁵ HEIMLER, Steve. "Technology Forcing Lev II Standards Require Fuel Formulation Changes as Enabler". Daimler Chrysler. E.U.A. 2004.

Figura 1.41 "Esquematación de los efectos del azufre en Diesel"



1.5 Necesidad de regular el contenido de azufre en los combustibles fósiles

Como se ha visto, prácticamente el total de los compuestos orgánicos de azufre son convertidos a dióxido de carbono, agua y óxidos de azufre, estos óxidos son los responsables del incremento en las emisiones de óxidos de nitrógeno, partículas de materia y óxidos de carbono al entorpecer la actividad de los convertidores catalíticos, además, de ser contaminantes por sí mismos al reaccionar químicamente en la atmósfera o en los organismos vivos¹⁶.

¹⁶ KLAUS, Peter. "Atmospheric Pollution". Scientific Hall. E.U.A. 2004.

Sus efectos nocivos se pueden agrupar en la siguiente tabla.

Tabla 1.50 "Efectos nocivos de los compuestos azufrados en la atmósfera"

En contacto con:	En forma de...	Efectos
Monumentos y edificios	Lluvia ácida	Corrosión y desgaste
Cuerpos de agua	Lluvia ácida	Desequilibrios ecológicos por cambios de pH
Seres humanos y animales	Gases en la atmósfera	Irritación de ojos y mucosas
Convertidores catalíticos	Gases de escape	Entorpecimiento de actividad catalítica
Gobiernos	Contaminación ambiental	Altos costos políticos y en ocasiones sanciones internacionales

Como una consecuencia de todos los efectos negativos que produce la contaminación por compuestos organosulfurados¹⁷, es necesario reducir las emisiones de estos óxidos de azufre a la atmósfera y en los motores de los vehículos.

Como alternativas para llegar a este fin, las dos que parecen más factibles son:

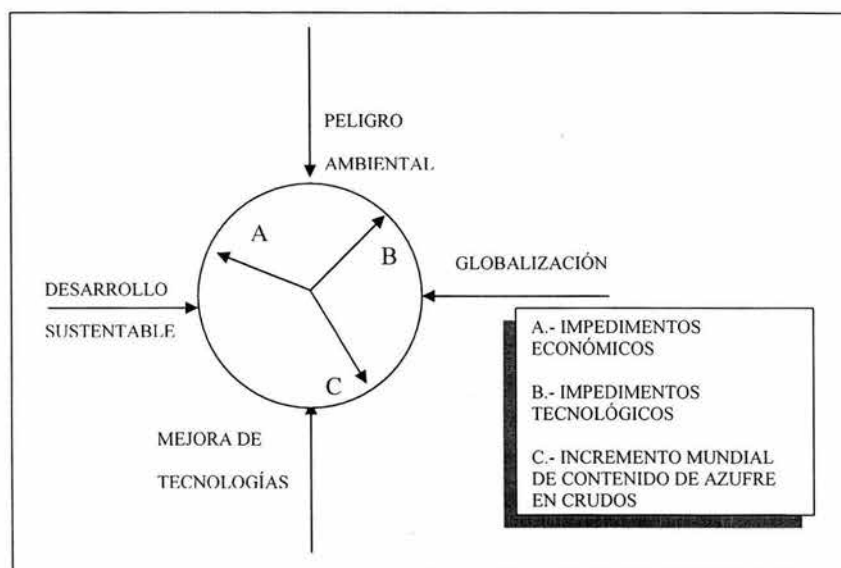
- a) Aumentar la eficiencia de los vehículos y sus sistemas de control de emisiones y...
- b) Mejorar la calidad del combustible empleado por el motor reduciendo su contenido de azufre

¹⁷ En lo sucesivo, se entenderá por: compuestos organosulfurados, compuestos orgánicos de azufre, azufre y compuestos azufrados a los compuestos de tipo orgánicos que posean azufre en su estructura molecular.

La reducción de las emisiones contaminantes de óxidos de azufre así como sus consecuencias y emisiones colaterales, sin duda alguna, será alcanzada por el efecto sinérgico de ambas opciones, de hecho, en estos momentos los gobiernos de la gran mayoría de los países en el mundo buscan cumplir ambos objetivos. Las fuerzas que impulsan hacia esta reducción de los efectos provocados por los compuestos de azufre son varias y de diferentes magnitudes e intereses, pero el efecto global que ocasionan es la imposición de nuevos estándares en la calidad de los combustibles y de automotores.

En el siguiente diagrama se presentan las fuerzas que actúan sobre los sistemas productores de combustible para reducir su contenido de azufre y las que se oponen a dicha reducción.

Figura 1.51 "Equilibrio de Fuerzas en Contenido de azufre para combustibles"¹⁸



¹⁸ Modelo propuesto "burbuja de jabón".

El esquema anterior es comparable a una burbuja de jabón que se somete a fuerzas internas que tienden a aumentar su radio y fuerzas externas que tienden a reducirlo, en la que, como consecuencia de dichas fuerzas, se alcanza un radio de equilibrio. En el caso del contenido de azufre en diesel, las fuerzas externas (análogamente al modelo de burbuja) son las situaciones objetivas o políticas que demandan combustibles con menor producción de contaminación, mientras que las fuerzas internas son; los impedimentos económicos, los tecnológicos y las causas naturales que hacen difícil el aumentar la calidad de los combustibles, siendo el análogo del radio de equilibrio, la cantidad de azufre que deberá ser exigible.

En el caso de los impedimentos, se consideran impedimentos económicos a los escenarios de producción de baja rentabilidad o a los de costos elevados para el cliente, pues, dependiendo de la naturaleza de la tecnología empleada, existe un límite económico para la calidad del producto que no puede ser rebasado sin modificar fuertemente los aspectos comerciales ligados a dicho producto.

Los impedimentos tecnológicos se refieren a la eficiencia de los procesos disponibles para la eliminación del contenido de azufre, ya que por más eficiente que sea una tecnología, siempre existirá un límite físico para la reducción de cualquier contaminante.

Respecto al aumento mundial de contenido de azufre en los crudos, las consecuencias son negativas pues el incremento de dicho contaminante conlleva un aumento en la complejidad de las tecnologías para producir el combustible a las especificaciones que demandan las fuerzas externas¹⁹.

¹⁹ VANNER, S. F. "EU environmental Laws impact fuel's requirements". Hydrocarbon Processing. Vol. 79, No. 5. EUA. 2000. Pág. 53.

Tres de las fuerzas que de manera política y económica influyen a la reducción de azufre en los combustibles son de especial interés y se tratan en las siguientes secciones.

1.5.1 Globalización

La globalización es un fenómeno social, político y económico, que consiste en la integración de las economías nacionales a la economía mundial, a través de la eliminación de barreras a los flujos de comercio de bienes y servicios, a los flujos de capital y al movimiento de personas, que responde a la incapacidad de los gobiernos de adaptarse ante los rápidos cambios de las sociedades y sus sistemas económicos y de comercio.

Observemos que el Banco Internacional de Reconstrucción y Fomento (O Banco Mundial (BM)), el Fondo Monetario Internacional (FMI) y la Organización Mundial del Comercio (OMC), son organismos que fueron creados para brindar una estabilidad económica mundial, y sirven de gran manera en el desarrollo de la globalización. No se puede pasar por desapercibido que en muchos de los proyectos que desarrolla el gobierno mexicano, el dinero para el financiamiento es proporcionado por el BM, o que la exportación e importación de nuestros bienes se halla en parte reglamentada y fundamentada en los documentos de la OMC, la intención de estos ejemplos es remarcar la importancia de la globalización en nuestras actividades.

Debido a la inminente apertura de los mercados internos y externos, debemos de contar con productos y servicios competitivos a nivel internacional con la finalidad de evitar un gran desplome en nuestras industrias al enfrentarse a las extranjeras, es precisamente en este punto en donde se encuentra la relación entre globalización y calidad de combustibles, ya que si no adoptamos las tendencias internacionales para la reducción de azufre en nuestros dieseles y gasolinas, lo más probable es que los mercados de algunos otros países tomen el control en nuestros mercados nacionales²⁰, y no debemos olvidar que la situación privilegiada de PEMEX, en la actualidad se

²⁰ HERMLEY, W. "Survey the World Economy". The Economist. Vol. 344. No. 8035.

puede ver seriamente afectada en el futuro como consecuencia de las tendencias económicas mundiales.

Pese a la opinión de miles de personas radicales alrededor del mundo, quienes piensan que la globalización es un fenómeno que tan sólo trae perjuicios y empobrecimiento, lo cierto es que ésta ha demostrado traer más beneficios que daños, y que es en el mundo algo que no se puede ni conviene detener.

De lo expuesto anteriormente, es prácticamente obligatorio (si queremos sobrevivir en nuestro mercado nacional y probablemente aprovechar oportunidades en mercados extranjeros), tomar medidas para alcanzar en la calidad de nuestros combustibles los más altos estándares internacionales sin sacrificar costos ni recursos en ello.

1.5.2 Desarrollo sustentable

En su definición original, el desarrollo sustentable, es: "el desarrollo que satisface las necesidades del presente, sin comprometer la capacidad de que las futuras generaciones puedan satisfacer sus propias necesidades".²¹

Hacia el año de 1987 se publicó un libro titulado "Nuestro Futuro Común", en el cual se realizó un estudio de la situación del planeta y la forma en que nosotros, como seres humanos habíamos comprometido nuestros recursos naturales y humanos para lograr el desarrollo de nuestras industrias, manipulando el medio ambiente y los esquemas sociales de acuerdo a la mayor conveniencia de los empresarios e industriales²².

La pregunta de que pasaría si se seguía manteniendo ese estilo de desarrollo para el siglo XXI trajo como respuesta que las consecuencias de seguirlo haciendo serían negativas en demasía y que por tanto se debía buscar un estilo más justo,

²¹ Definición acordada durante la Comisión Brundtland en el año 1987.

²² TOMLINSON C. "Our Common Future". Oxford Paperbacks. Inglaterra. 1987.

equitativo y visionario, permitiendo satisfacer las necesidades actuales sin comprometer la capacidad de las futuras generaciones de satisfacer las suyas.

Aunque no se ha logrado llegar a un consenso que permita reemplazar la definición de la comisión de Brundtland, la mayoría de las sociedades están de acuerdo en que el desarrollo sustentable debe cumplir con tres objetivos para ser definido como tal y que estos son: "Crecimiento económico, Equidad social y protección al ambiente"²³, posee tres componentes esenciales a tomarse en consideración, que son: el ambiente, la sociedad y la economía.

Un objetivo primordial para el desarrollo sustentable es aumentar la calidad de vida. Sin embargo, sería imposible de lograrse este objetivo si se carece de educación, no existe justicia, la delincuencia crece o enfermamos por la contaminación.

Muchos autores señalan las características del desarrollo sustentable empleando para ello lo que llaman dimensiones de la sustentabilidad. De acuerdo a lo investigado, en mi opinión el Programa UNESCO "Educating for a Sustainable Future" (educando para un futuro sustentable) es uno de los que establecen de manera más clara las dimensiones del desarrollo sustentable, según este programa, existen cuatro dimensiones de la sustentabilidad, que son: social, ecológica, económica y política²⁴.

Cada una de las dimensiones de la sustentabilidad trae consigo un principio básico y claro.

Esto implica que una sociedad sustentable, es aquella en la cual:

- Existe preocupación de la gente por sus semejantes además de valorar la paz y la justicia social.

²³ "Partnership For African Environmental Sustainability". Traducción directa del artículo. (consulta de internet <http://www.paes.org/Susdev.htm>) 8/03/04.

²⁴ UNESCO. "Understanding Sustainable Development". Learning Journal. Unesco. E.U.A. 2003. (Consulta de Internet www.unesco.org/education/tlsf/theme_a/mod02/uncom02t02bod.htm) 8/03/04.

- **Los sistemas naturales se encuentran protegidos y los recursos se emplean de manera inteligente.**
- Son valorados el desarrollo adecuado y las necesidades básicas de todos.
- Las decisiones son tomadas a través de medios justos y democráticos.

De acuerdo a este nuevo esquema de desarrollo debemos de buscar mejorar en lo más posible, nuestra calidad ambiental, y una medida de hacerlo es reducir el contenido de azufre en los combustibles, además de mejorar la calidad de los motores de los vehículos y otros sistemas contaminantes para, por medio de la sinergia que esto produce, alcanzar mejores estándares de vida.

1.5.3 Peligro Ambiental

El ser humano se ha convertido en la única especie sobre el planeta capaz de cambiar radicalmente las características ambientales del lugar en que vive y con ello ha puesto en riesgo su salud y la de los seres vivos que le rodean.

Los resultados del calentamiento global del planeta se empiezan a apreciar con la llegada del, alguna vez considerado remoto, deshielo de los casquetes polares²⁵. Se ha pronosticado que de seguir el calentamiento global del planeta, la morfología de la tierra cambiará trayendo consigo fuertes cambios climatológicos que pondrán en riesgo la existencia de numerosas especies animales y vegetales²⁶.

Si los combustibles que poseemos en el presente se siguen usando en el futuro, los efectos nocivos para el medio ambiente se acelerarán y provocarán catástrofes

²⁵ KRÜGER, Kristin. "The Unusual Midwinter Warming in the Southern Hemisphere Stratosphere 2002: a Comparison to Northern Hemisphere Phenomena". Journal of the Atmospheric Sciences. Volumen especial del Calentamiento en la Antártica y el Hoyo en la Capa de Ozono, 2002. (Consulta de Internet <http://whirlwind.atmosp.physics.utoronto.ca/people/vyushin/Abstracts/Krueger.pdf>) 7/03/04.

²⁶ CLIFFORD. Carnicom. E. "Globales Wärmen & Aerosole". Deuchbuch. Alemania. 2004. Pág. 2.

humanas y ecológicas²⁷. Los hechos anteriores nos obligan a recapacitar sobre la forma en que empleamos nuestros recursos y nos limitan al uso de los mismos de una manera limpia y responsable para no aniquilarnos a nosotros mismos.

De alguna manera, en mi opinión particular, el peligro ambiental es un factor que debe ser tomado con un peso mayor al de todos los otros factores socio-económicos que impulsan la reducción en los niveles de azufre de combustibles orgánicos.

1.6 Regulaciones y tendencias mundiales en el contenido de azufre

Como consecuencia de los factores que impulsan la reducción del contenido de azufre en los combustibles alrededor del mundo, la mayoría de los países se han propuesto reducir sus niveles permisibles y lo han establecido en normas de carácter oficial. En las siguientes líneas, se revisarán los estándares futuros para algunos de los países más importantes del mundo.

1.6.1 Estados Unidos de América

En Estados Unidos de América (E.U.A) las emisiones provenientes de los vehículos que emplean diesel comprenden en promedio 28% del total de NO_x y 20 % del total de PM₁₀ emitidas²⁸, pero en algunas ciudades, la contribución de estas emisiones llega a ser superior, trayendo consigo severos problemas en la calidad del aire.

En el pasado, las regulaciones en E.U.A se hacían por separado para los combustibles y los automotores, en la actualidad se integran en un sólo programa (The Engine and Vehicle Program) que indica las características que deberá poseer el combustible diesel en conjunto con el motor del vehículo, para conseguir los máximos beneficios en la reducción de compuestos azufrados.

²⁷ ASTETE, Sabina. "Das Klima des 21. Jahrhunderts". 1ra edición. Geo. Alemania. 2004. Pág 126.

²⁸ LEE, Grannis. "Refining Solutions for ULSD: The Chemicals-Grade Fuels of Today". NPRA. EUA. 2003.

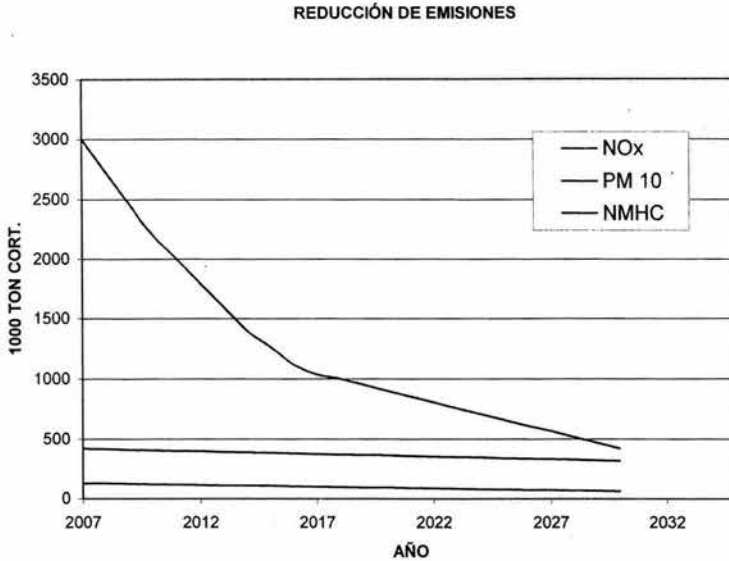
El organismo que se encarga de redactar y hacer cumplir las leyes y normas en cuestión ambiental para los Estados Unidos es la Environmental Protection Agency (EPA), auxiliada por otras instituciones de gobierno y algunas empresas dedicadas a la fabricación y/o importación de combustibles o automóviles.

Debido a la importancia de la reducción de compuestos azufrados en los combustibles, en diciembre de 1999 la EPA anunció nuevos estándares para los motores y los combustibles²⁹; dichos estándares son conocidos comúnmente como TIER II, en ellos se planteó la necesidad de limitar el contenido de azufre en el combustible gasolina de 350 ppm en la actualidad a 300 ppm para el año 2004 y a 30 ppm a partir del año 2006, con estas acciones se prevé disminuir las emisiones de NO_x en un 61% y las de COV's (compuestos orgánicos volátiles) en un 24% entre los años 2004 y 2030.

Para diciembre de 2000, la EPA emitió las normas finales de una estrategia en dos partes para reducir las emisiones de diesel de camiones y camionetas de gran tonelaje. La EPA emitió nuevos estándares para los motores diesel de vehículos de más de 8,500 libras, que deberán ser adoptados para el presente año. Además nuevos estándares en diesel y procedimientos de prueba serán adoptados para el año 2007, debido a que estos estándares se encuentran basados en el uso de controles avanzados de emisiones de alta eficiencia y a que los instrumentos de control son dañados por el azufre, la EPA también inició un programa para mejorar la calidad de los combustibles haciéndolos más limpios. Por ello, las refinerías en Estados Unidos tendrán que producir o importar diesel con no más de 15 ppm a partir de junio de 2006, esto significa que la reducción de azufre en el diesel será de 97%, ya que las regulaciones actuales permiten 500 ppm.

²⁹ BRADLEY, Ian "Cleaner Cars and Cleaner Fuels for the 21st Century". National News. EPA. EUA. 12/21/99.

Se espera que los efectos de esta reducción en el contenido de azufre para el combustible diesel se vean reflejados en una consecuente reducción de emisiones de los motores de 88% de NO_x y 64% PM_{10} .³⁰



La diferencia en la complejidad de la contaminación para diferentes zonas geográficas ha conducido a que en los Estados Unidos, se tengan diferentes necesidades de combustibles y es por ello que el Estado de California requiere especificaciones más estrictas en la calidad de su diesel. Como consecuencia, sus regulaciones en emisiones vehiculares son más estrictas y son denominadas como LEV II, en ellas se establece la reducción de azufre a 15ppm para el presente año.

A continuación se presentan las especificaciones para el combustible diesel, que son requeridas por los estándares TIER II³¹ y LEV II. Las diferencias entre ambos

³⁰ "Control of Air Pollution from New Motor Vehicles: Heavy-Duty Engine and Vehicle Standards and Highway Diesel Fuel Sulfur Control Requirements, Regulatory Impact Analysis". EPA. E.U.A. 2000.

estándares se deben principalmente a la diferencia en la situación ambiental que presentan las zonas geográficas cubiertas por estas normatividades.

Parámetro	U.S. EPA 1994	TIER II	LEV II
Densidad @ 15°C, kg/m ³	876		860
API mínimo.	30		33
Azufre máx. ppm	500	15	15
Número de Cetano	40	48	48
Aromáticos % vol	35		10
Poliaromáticos cíclicos			1.4 %
T 90	338		321
T 95	366		
TFE máx.			348

1.6.2 Unión Europea.

La Unión Europea, debido a su estructura política, tiene que establecer normas aplicables a todos los países que la conforman y debe vigilar su cumplimiento en los mismos, dichas normas tienen que fijarse de acuerdo a las necesidades y políticas de los países miembros, siendo una de las políticas más importantes el crecimiento económico en el entorno de un desarrollo sustentable.

En la Unión Europea, al igual que en los Estados Unidos, se ha respondido a la necesidad de generar combustibles más limpios y vehículos más eficientes con programas de mejora ambiental en las que se establecen las especificaciones para los combustibles y motores y además se fijan los límites para las emisiones contaminantes

³¹ US EPA Clean Air Act Tier 2. E.U.A. 1999.

provenientes de vehículos automotores. Con tal fin, en julio de 2000 la Comisión Ambiental de la Unión Europea y los países miembros firmaron la iniciativa AutoOil, en la cual se establecen nuevas especificaciones para los combustibles y límites para las emisiones de automóviles³².

Tomando en cuenta que el cambio en las especificaciones de combustibles tomará tiempo antes de su total incorporación, el programa AutoOil contempla varias fases³³.

En el caso del diesel las especificaciones reguladas en el programa son las siguientes³⁴:

Parámetro	Año 2000	Año 2005
Número de Cetano	51	53
Densidad @ 15°C, kg/m ³	845	830
T95 °C	360	345
Poliaromáticos cíclicos, p%	11	6
Azufre, ppm peso	350	50

Es importante mencionar que las especificaciones presentadas en el cuadro anterior serán obligatorias para los países que conforman la Unión Europea, pero que para alcanzar niveles competitivos, los valores reales en cantidad de azufre deberán ser muy inferiores a los legislados. Algunos países, por ejemplo, ya han adoptado políticas internas de reducción en azufre para sus combustibles como es el caso de Suiza,

³² VENNERS, S. F. "EU environmental Laws impact fuel's requirements". Op. cit. Pág. 53.

³³ SCHARZ, P. "Aktualisierung der Emissions und Verkehrsgrundlagen". BUWAL. No 255. Austria. Pág. 6.

³⁴ FERMER, S "Qualità dei prodotti, la qualità futura de benzina e gasolio". Publicación de: Unione Petrolifera. Italia. 20/04/2003.

Alemania y Dinamarca que incluso ya han introducido el concepto de "Diesel Azufre Cero" que es un diesel con menos de 15 ppm³⁵ del citado contaminante.

Siendo parte de una comunidad, todos los países miembros tienen que procurar cumplir los programas establecidos por la Comisión Ambiental, pero además deben cumplir con sus normas internas, que en el caso de los países citados anteriormente suelen ser aún más severas que las normas de la U.E³⁶.

El programa de control ambiental contempla también los estándares para las emisiones de vehículos diesel que son los estándares EURO.

1.6.3 Japón

En Japón, el rápido crecimiento económico e industrial trajo grandes beneficios para su población, ya que esta se logró consolidar como una de las poblaciones con más altos estándares de vida, desafortunadamente, los efectos de un estilo de desarrollo que no tomó en cuenta anticipadamente las consecuencias ecológicas de sus actividades no se pudieron evitar, dejando a este país con graves problemas de contaminación y desechos³⁷.

Debido a los problemas ambientales que tuvo que enfrentar, el gobierno japonés reaccionó de manera adecuada estableciendo en 1990 un programa para evitar el calentamiento global de la tierra reduciendo la emisión de gases de efecto invernadero y, siete años más tarde, Japón se reconocería como uno de los líderes mundiales en el cuidado del medio ambiente por la firma del Protocolo de Kyoto, en donde, junto con otros 37 países del mundo, se comprometen a reducir las emisiones de gases con efecto invernadero a 5.2% de los niveles de 1990³⁸.

³⁵ HAAN, Peter. "Luftschadstoff Emissionen des Strasserverkehrers 1950-2020". Schriften Reihe Umwelt. Vol. 225. Alemania. 2000. Pág. 46.

³⁶ CHINDEMI, M. "Diesel, sempre diesel, fortissimamente diesel". Eni Technologie. Italia. 2003.

³⁷ Hydrocarbon Engineering. Vol 5. E.U.A. 2000. Pág. 14.

³⁸ "Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change". Artículo 3ro.

Esta preocupación por los gases de efecto invernadero fue adoptada también por la Asociación de Petróleo de Japón (APJ) que rápidamente tomó varias medidas para reducir la emisión de dichos contaminantes, siendo una de ellas la de reducir el contenido de azufre en el diesel a 500 ppm durante los años 80's.

Los niveles de azufre en el diesel serán reducidos hacia el año 2005 a 50 ppm como resultado de un esfuerzo conjunto entre los productores de combustible y los de automóviles en un programa *autooil* japonés.³⁹

1.6.4 China

En China el creciente desarrollo y el gran número de habitantes han sido hasta el momento dos factores clave para el aumento en la contaminación ambiental que ha sufrido este país⁴⁰. En la actualidad, la especificación del combustible diesel se halla en la norma GB 252-1994, que ya se encuentra en revisión para enfrentar las especificaciones futuras de dicho combustible, los estudios que se han realizado con este fin toman en cuenta la procedencia del crudo empleado en sus sistemas de refinación, el estado de desarrollo de su industria automotriz y el panorama internacional en la mejora de combustibles⁴¹.

El diesel chino, y en general todos los productos de la refinación en China son producidos a partir de una mezcla de crudos que contiene a los propios y a los de importación. En los últimos años el crudo que ha ingresado a China ha incrementado su contenido de azufre, obligando a las refinerías a trabajar a diferentes condiciones de operación para cumplir con sus normas actuales.

³⁹ (37) Op. cit. Pág 15.

⁴⁰ CAIRNCROSS, F. "The death of Distance". Harvard Business School Press, E.U.A. 1997. Pág. 193.

⁴¹ YANSHENG, Q. "Feature of Chinese Vehicular Fuels". Research Institute of Petroleum Processing. Doc.100083. China. 2001. Pág. 6-8.

En la siguiente tabla se muestran las especificaciones actuales del combustible diesel en China.

Parámetro	Súper	Premium	Regular
Densidad @ 20°C, kg/m ³	865	870	880
API mínimo.	33	33	30
Azufre máx. ppm	2000	5000	10000
Número de Cetano mín.	45	45	45
Aromáticos % vol	35	35	35
Color No.	3.5	3.5	3.50%
T 90	355	355	355
T 95	365	365	365

A continuación se presentan las probables características para las especificaciones futuras (posterior a 2005).

Parámetro	Súper	Premium	Regular
Densidad @ 20°C, kg/m ³	865	870	880
API mínimo.	33	33	30
Azufre máx. ppm	2000	2000	2000
Número de Cetano mín.	45	45	45
Aromáticos % vol	10	25	25
Color No.	3.5	3.5	3.50%
T 90	355	355	355
T 95	365	365	365

Sin embargo, China al igual que otros países contempla regulaciones más severas para sus zonas urbanas, siendo éstas desde el presente año⁴²:

⁴² Todas las tablas de calidades de Diesel de la Republica Popular China fueron tomadas de la traducción al inglés del documento "Chinese light diesel fuel specification GB 252-1994".

Parámetro	Súper	Premium	Regular
Densidad @ 20°C, kg/m ³	865	870	880
API mínimo.	33	33	30
Azufre máx. ppm	500	500	2000
Número de Cetano mín.	45	45	45
Aromáticos % vol	10	15	15
Color No.	3.5	3.5	3.50%
T 90	355	355	355
T 95	365	365	365

1.6.5 Regulaciones nacionales para el combustible Diesel

En México, la contaminación ambiental es un tema que no ha sido estudiado de manera severa, tan es así que nuestras últimas normatividades en materia de emisiones datan del año 1994.

Las especificaciones del combustible diesel en México, se encuentran reglamentadas en la Norma Oficial Mexicana NOM-085-ECOL-1994 y son las siguientes:

Parámetro	Diesel
Densidad @ 20°C, kg/m ³	---
API mínimo.	---
Azufre máx. ppm	500
Número de Cetano mín.	48
Aromáticos % vol (máx.)	30
Color No. (máx.)	2.5
T 90	345
T 95	360

Estas especificaciones son obligatorias a partir de 1994 para la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) y a partir de 1995 para las zonas metropolitanas de Guadalajara y Monterrey⁴³.

Las especificaciones futuras para el combustible diesel aún no han sido reglamentadas ni existe un programa de acción para mejorar la calidad del citado energético, sin embargo, PEMEX pretende producir diesel con menos de 50 ppm de azufre para el año 2006⁴⁴.

⁴³ Norma Oficial Mexicana NOM-085-ECOL-1994.

⁴⁴ FAVELA, R. "PEMEX Perspective on Fuel Quality Improvement". Hart World Fuels Conference. 14/08/2001.

Capítulo II

“Economía del Diesel y la Desulfuración.”

2.0 Estudio de Mercado

2.1. Características del producto

Todo producto químico, sin importar su naturaleza, posee un valor económico y una conducta en los mercados que determinan las características de su producción y comercialización. Dichas características se manifiestan en aspectos de calidad, publicidad y precio.

2.1.1. Definición del producto

El combustible diesel es un hidrocarburo derivado de la destilación atmosférica del petróleo crudo. Este compuesto es una mezcla de hidrocarburos dentro de un intervalo de ebullición de 180 a 370°C (carbonos C₁₁-C₂₂). El combustible diesel también se manufactura, en muchos casos, a partir de mezclas de gasóleos con querosinas, turbosina y gasóleo ligero de petróleo. Antes de su distribución comercial, el diesel se somete a un hidrot ratamiento catalítico con el fin de reducir la concentración de contaminantes tales como azufre, nitrógeno, olefinas, etc.

En un tiempo, la manufactura de diesel involucró utilizar lo que quedaba después de remover productos valiosos del petróleo. Hoy en día el proceso de fabricación del diesel es muy complejo ya que comprende escoger y mezclar diferentes fracciones de petróleo para cumplir con especificaciones precisas⁴⁵.

⁴⁵ MOULTON, S. Davis. “Diesel Fuel Quality and Effects of Fuel Additives”. Op. cit. Pág. 116.

2.1.2. Importancia del combustible diesel

El diesel es un combustible que, al igual que la gasolina, constituye un energético que se consume en grandes cantidades alrededor del mundo. La industria automotriz continuamente ha lanzado al mercado nuevos motores con mayor relación de compresión, potencia y alto rendimiento; exigiendo, asimismo, combustibles adecuados a estos equipos. Por lo anterior, el diesel periódicamente ha sufrido cambios en su calidad. Sin embargo, por los problemas de contaminación que se están sufriendo en diversos países, se ha determinado un control más estricto de su calidad basado en recientes especificaciones establecidas por instituciones de prestigio internacional, tales como la Environmental Protection Agency (EPA), y California Air Resources Board (CARB) de Estados Unidos y otras instituciones como el Instituto Nacional de Ecología (INE) en México; las cuales regulan la concentración de contaminantes en el combustible, tales como el azufre, nitrógeno y compuestos aromáticos.

2.1.3 Usos principales

Se utiliza principalmente como energético en el parque vehicular equipado con motores diseñados para éste tipo de combustible como camiones de carga, autobuses, embarcaciones, maquinaria agrícola, industrial y de la construcción (grúas, tractores, aplanadoras, etc.).

La principal ventaja de los motores diesel con relación a los motores de combustión interna estriba en el hecho de que son más eficientes, pues producen más trabajo mecánico por cada litro de combustible que consumen (con respecto a los motores a gasolina). De acuerdo a estudios recientes, los automóviles con motores de gasolina sólo aprovechan del 22 al 24% de la energía consumida, mientras que en los motores diesel éste aprovechamiento es de alrededor de 35%⁴⁶. Por tal situación, estos

⁴⁶ FICK, Elizabeth. "New Trends in Fuels Today". The Washinton Post. 16/02/2003. EUA. Pág. G6.

motores encontraron rápida aplicación en los barcos de la marina militar y mercante, en las locomotoras de los ferrocarriles, en los camiones pesados y en los tractores agrícolas.

En los motores diesel, los sistemas de inyección poseen ventajas sobre sus equivalentes en los motores de gasolina pues carecen de piezas cuyo reemplazo es frecuente como son las bujías.

Como una consecuencia de la alta eficiencia y bajos costos de mantenimiento de los motores diesel, en regiones como Europa, la aceptación de este combustible ha sido tal que, más del 44 por ciento de los vehículos particulares que circulan en sus ciudades, trabaja utilizando combustible Diesel. Esta tendencia sigue aumentando y se prevé que para el mes de enero de 2005 más del 50% de los autos vendidos en Europa emplearán combustible diesel.^{47, 48}

En México, el consumo del combustible Diesel se enfoca hacia los transportes de carga y de pasajeros.

Durante el año 1999, la empresa automotriz BMW realizó pruebas (en el modelo 530) en nuestro país y calificaron los resultados como "muy positivos". La empresa se refirió a la calidad del combustible mexicano como aceptable. A pesar de esto, los autos que utilizan éste energético no se comercializan en nuestro país.⁴⁹

2.1.4. Propiedades fisicoquímicas del producto y materias primas

Las propiedades fisicoquímicas del diesel producido por PEMEX, así como la de las materias primas para su elaboración se encuentran reportadas en las siguientes tablas. Las características de calidad del combustible diesel dependen de las

⁴⁷ Boletín EU-0396, European Energy Research Institute, 14/12/2003.

⁴⁸ BROWN, W. "Europe's Diesel Vehicle Market Healthy, Growing". The Washington Post 21/03/04. EUA. Pág. G02.

⁴⁹ Consulta por internet

(http://lectura.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/39/html/SEC_7.html) 17/02/04.

propiedades naturales del petróleo crudo. En la actualidad, la carga alimentada a la torre de hidrot ratamiento catalítico esta compuesta por una mezcla de destilados intermedios: gasóleo ligero primario (GLP), querosina (Q) y turbosina (T), provenientes de la destilación atmosférica de una carga de crudo 70% vol. Crudo Istmo y 30% vol. Crudo Maya⁵⁰.

Tabla 2.1. Propiedades fisicoquímicas de los destilados intermedios⁵¹

Características	Gasóleo Ligero Primario (GLP)	Querosina (Q)	Turbosina (T)
Peso específico 20/4 °C	0.8500	0.8245	0.7920
Gravedad API	34.39	39.50	46.49
Azufre total, % peso	1.1	.7	.25
Nitrógeno total, ppm	306	46	9
Temperatura de inflamación, °C	95	71	47
Color ASTM*	< 1.0	<0.5	15
Viscosidad @ 40 °C, cSt	3.91	1.79	1.10
Número de cetano	53.2	48.5	43.4
Características	Gasóleo Ligero Primario (GLP)	Querosina (Q)	Turbosina (T)
Temperatura de escurrimiento, °C	-9	-33	-57
Temperatura de anilina, °C	71.2	64.0	58.6
Número de bromo, g Br/100g	5.92	1.80	2.43
Índice de refracción @ 20 °C	1.4776	1.4603	1.4437
Aromáticos (FIA), % vol.	25.90	22.30	19.70
Aromáticos (CSC), % peso	31.10	25.93	21.72
-Monoaromáticos, % peso	13.92	17.28	20.62
-Diaromáticos, % peso	14.67	8.65	1.10
-Triaromáticos, % peso	2.51	0.00	0.00
Destilación, ° C			
TIE	217	180	150
10%	257	213	173
30%	276	230	185
50%	290	241	194
70%	304	251	204
90%	327	268	219
TFE	354	286	236

* Color Saybolt en las turbosinas

⁵⁰ "Mexican Fuel Quality". Shell Global Solutions Report on "World Fuel Standards". E.U.A. 2002.

⁵¹ Fuente: PEMEX REFINACIÓN.

Tabla 2.2. Propiedades fisicoquímicas de la mezcla formulada a partir de las corrientes de destilados intermedios⁵².

Características	Mezcla de gasóleos
Peso específico 20/4 °C	0.8213
Gravedad API	40.16
Color ASTM	< 1.0
Azufre total, % peso	0.68
Nitrógeno total, ppm	131
Temp. de inflamación, °C	58
Viscosidad @ 40 °C, cSt	1.93
Número de cetano	48.3
Temp. de escurrimiento, °C	-24
Número de bromo, g Br/100g	2.21
Temp. de anilina, °C	64.4
Índice de refracción @ 20 °C	1.4610
Aromáticos (FIA), % vol.	22.9
Aromáticos (CSC), % peso	26.40
-Monoaromáticos, % peso	17.90
-Diaromáticos, % peso	8.30
-Triaromáticos, % peso	0.91

Características	Mezcla de gasóleos
Destilación, °C	
TIE	156
10%	193
30%	216
50%	240
70%	267
90%	308
TFE	344

El diesel comercializado en México, producido por PEMEX-Refinación, posee un promedio de 0.03% en peso de compuestos organosulfurados, un contenido de aromáticos de 30% vol. como máximo y un número de cetano de 52 a 55.

Hasta el año 2002, el diesel mexicano se consideraba como uno de los combustibles con mayor calidad mundial, sin embargo, en el presente año ya ha sido excluido de este honor debido al rápido cambio mundial en las especificaciones del citado energético.

⁵² Fuente: PEMEX REFINACIÓN.

El alto número de cetano del combustible mexicano se debe a la naturaleza del crudo por lo que no se requiere de ningún aditivo para mejorar su calidad.⁵³

Tabla 2.3. Propiedades fisicoquímicas del diesel⁵⁴

Características del diesel	
Peso específico 20/4 °C	0.8513
Gravedad API	31.9
Azufre total, ppm	500 máx.
Nitrógeno total, ppm	-
Temp. de inflamación, °C	52 mín.
Viscosidad @ 40 °C, cSt	1.94
Número de cetano	55
Temp. de escurrimiento, °C	-
Número de bromo, g Br/100g	2.21
Temp. de anilina, °C	64.4
Índice de refracción @ 20 °C	1.4610
Aromáticos, % vol.	22.9
Aromáticos (CSC), % peso	26.40
Destilación, °C	260-360

Otro dato importante acerca de la calidad de nuestro combustible es que, a diferencia del de otros países, la calidad del diesel industrial es igual a la del diesel automotriz.

2.2. Métodos analíticos de caracterización

En la tabla 2.4. se indican las pruebas físicas y químicas aplicadas al combustible diesel así como los métodos de prueba. A través de estos métodos estandarizados se obtienen las propiedades del diesel producto o para efecto de control de calidad durante su elaboración. Debido a la especificación estricta del combustible diesel, la aplicación de los métodos analíticos de caracterización es de gran importancia, ya que de los resultados derivados de la correcta aplicación de los mismos se conocerá la calidad del producto.

⁵³ "Winter diesel fuel quality survey", Worldwide 1998. E.U.A. 1998.

⁵⁴ Fuente: PEMEX REFINACIÓN.

Tabla 2.4. Métodos analíticos.

Características físicas y químicas	Métodos
Peso específico	ASTM D-1298
Gravedad API	ASTM D-287
Temperatura de inflamación	ASTM D-93
Temperatura de escurrimiento	ASTM D-97
Viscosidad cinemática	ASTM D-445
Nitrógeno total	ASTM D-4629
Azufre total	ASTM D-4294
Número de bromo	UOP-304
Número de cetano	ASTM D-613
Índice de refracción	ASTM D-1218
Carbon Rams bottom	ASTM D-524
Temperatura de enturbiamiento	ASTM D-2500
Color ASTM	ASTM D-1500
Corrosión al cobre	ASTM D-130
Agua y Sedimento	ASTM D-1796
Temperatura de Anilina	ASTM D-611
Cenizas	ASTM D-482
Destilación	ASTM D-86
Aromáticos (FIA)	ASTM D-1319
Aromáticos por cromatografía supercrítica (CSC)	ASTM D-5186

2.3. Especificaciones actuales del combustible diesel en México y de organismos internacionales

El combustible diesel ha sufrido cambios constantes en su especificación. En la tabla 2.5, se presentan las propiedades de calidad ecológica en México y las especificaciones de acuerdo a la EPA y CARB de Estados Unidos.⁵⁵

El contenido máximo de azufre (0.05% peso) es el mismo para todas las especificaciones, sin embargo, la concentración de aromáticos es una restricción fuerte que se está considerando al igual que la concentración de nitrógeno. El número de cetano es una propiedad que se requiere en valores altos para mantener la calidad de ignición.

⁵⁵ Worlwide 1998, "Diesel Fuel Quality Survey"; PEMEX Refinación, promedio 1999, Norma Oficial Mexicana NOM-ECOL-086-1999.

Tabla 3.5. Especificaciones del combustible diesel en México y E.U.⁵⁶.

Propiedades fisicoquímicas	Unidades	método ASTM	Diesel ecológico (México)	Diesel EPA	Diesel CARB	resto de Estados Unidos
Peso específico	-	D-1298	0.86 máx.	0.81-0.86	0.827-0.857	<0.876
Gravedad API	-	D-287	>32	32-42	33-39	>30
Temperatura de inflamación	°C	D-93	45 mín.	41 mín.	54 mín.	-
Viscosidad @ 40° C	cSt	D-445	1.9-4.1	1.9-4.1	2.0-4.1	1.9-4.1
Temperatura de escurrimiento	°C	D-97	(*)	-		-
Nitrógeno total	ppm	D-4629	-	-	10 máx.	-
Azufre total	ppm	D-4294	380 máx.	320 máx.	50 máx.	500 máx.
Aromáticos totales	% Vol.	D-1319	30 máx.	20 máx.	10 máx.	-
Número de cetano	-	D-613	48 mín.	48 mín.	48 mín.	35 mín.
Índice de cetano						40

2.4. Análisis de la demanda

Con la finalidad de tomar importantes decisiones económicas, en los procesos de producción de combustibles, es necesario conocer cual es la demanda actual del producto y cual será (probablemente) la demanda en el futuro.

2.4.1. Demanda interna

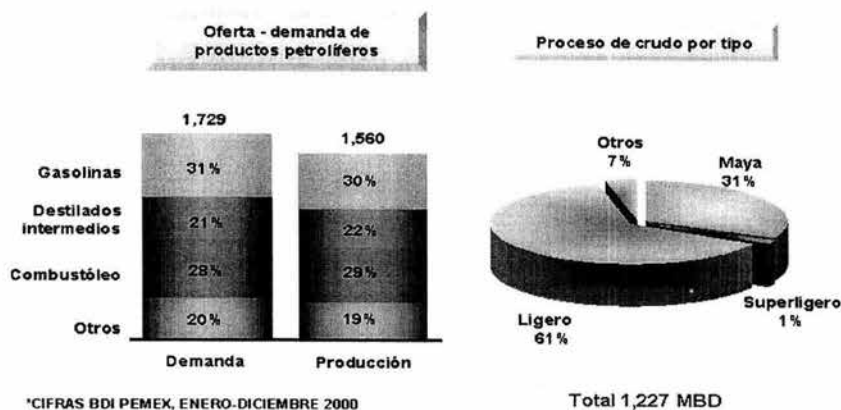
El uso del combustible diesel es principalmente para transportes pesados en nuestro país y aunque en Europa la existencia de automóviles particulares de motor tipo diesel es importante, en México el uso de este tipo de vehículos no representa un porcentaje significativo del total del parque vehicular. Además, suponiendo que existiera

⁵⁶ FAVELA, Rodrigo. "Pemex Perspective on Fuel Quality Improvement". Hart Wold Fuels Conference 14/08/2001.

un repentino interés por los motores diesel, estos se encontrarían con un desabasto del combustible, pues la industria de refinación en México no crece al ritmo que el parque vehicular. Si bien es cierto que nuestro combustible diesel es de los mejores en el mundo debido a su número de cetano, las refinерías no pueden abastecer las necesidades de nuestro país en materia de combustible diesel y el mercado de importaciones crece considerablemente.

A través del análisis de la demanda interna podemos conocer la cantidad de combustible que se requerirá abastecer durante los próximos años a toda la república. En los siguientes gráficos se analiza la oferta y demanda actual del mercado. La tasa de crecimiento medio anual es el indicador que ayuda a proyectar posteriormente la demanda.

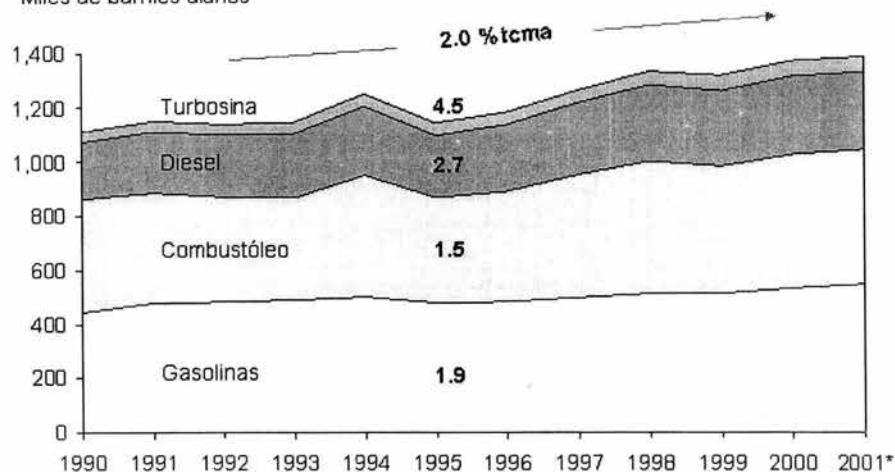
Gráfica 2.1. Estructura de la oferta nacional y demanda de productos petrolíferos, 2000* (Miles de barriles diarios)⁵⁷.



⁵⁷ "Reporte Anual de Ventas 1999", PEMEX Refinación. México 1999.

Gráfica 2.2. Evolución de la demanda nacional, 1990 – 2001⁵⁸**Comportamiento de las ventas de petrolíferos**

Miles de barriles diarios



* Enero – julio.

Las ventas de petrolíferos crecieron 2.0% anual.

Hasta 1996, México fue un exportador neto de refinados y a partir de 1997, la producción ha sido insuficiente para abastecer el mercado. El déficit de petrolíferos pasó de 600 MMdl en 1996 a 2,000 MMdl en 2000. La producción se encuentra prácticamente en el mismo nivel de hace once años, (crecimiento de 0.3% promedio anual.).

⁵⁸ MARSHAL, John. "Estudio Financiero de los Energéticos en México". Sanders Consultores. México. 2001. Pág. 36.

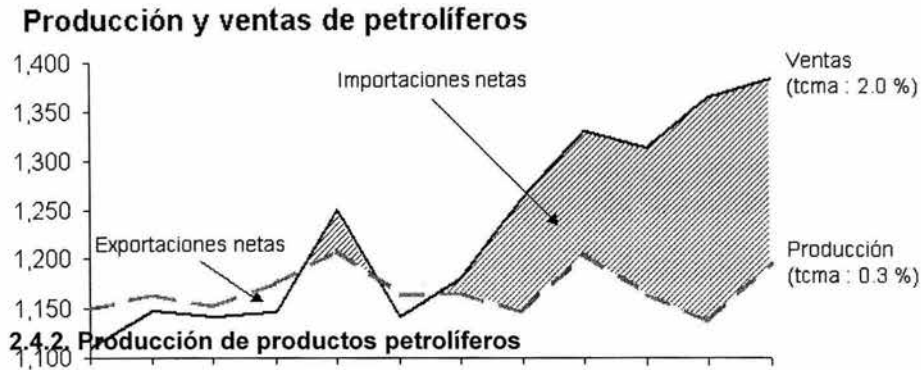
Gráfica 2.3. Producción y ventas de petrolíferos⁵⁹

Tabla 2.6. PEMEX – Refinación: Procesamiento de petróleo crudo en el sistema Nacional de Refinación (Miles de barriles diarios).

	1999	2000	2001
Procesamiento de Petróleo Crudo			
Pesados	360	380	333
Ligeros	774	745	800
Súper ligeros	17	2	3
Reconstituido	78	101	116
Otras corrientes	-	1	0
Elaboración de productos en refinerías			
Gas Licuado	31	1229	1252
Gasolinas	442	380	333
Turbosinas	58	745	800
Diesel	280	280	292
Combustóleo	428	101	116
Otros	90	1	0

Tabla 2.7. PEMEX – Refinación: Elaboración de productos petrolíferos (Miles de barriles diarios).

	1999	2000	2001
Gas seco	43	42	39
Gas licuado	31	25	28
Gasolina			
PEMEX Magna	369	378	370
Nova/Base	46	28	22
PEMEX Premium	25	60	35
Otras gasolinas	2	1	7
Querosenos			
Turbosinas	58	56	58

⁵⁹ MARSHAL, John. "Estudio Financiero de los Energéticos en México". Sanders Consultores. México. 2001. Pág. 43.

Otros querosenos	1	0	58
Diesel			
PEMEX Diesel	256	269	277
Desulfurados	7	1	1
Carga a HDS	17	10	14
Combustible Industrial	4	2	0
Combustóleo			
Pesado	428	422	435
Intermedio	0	1	1
Asfaltos	30	31	29
Lubricantes	8	6	5
Otros	3	3	2

Tabla 2.8. PEMEX – Refinación: Volumen de ventas internas 2001 (Miles de barriles diarios).

	1999	2000	2001
Gasolinas			
PEMEX Magna	468	473	477
PEMEX Premium	43	59	74
Gas aviones	1	0	0
Querosenos			
Turbosinas	55	56	55
Otros	0	0	55
Diesel			
PEMEX Diesel	225	229	276
Marino	20	21	226
Industrial	30	35	18
Combustible Industrial	4	2	0

Tabla 2.9. PEMEX – Refinación: Elaboración de productos petrolíferos por refinería 2001 (Miles de barriles diarios).

	Total	Cadereyta	Madero	Tula	Salamanca	Minatitlan	Salina Cruz
Gas seco	39	6	2	6	7	8	10
Gas licuado	28	2	0	10	3	7	6
Gasolina							
PEMEX Magna	121	62	20	98	55	42	73
Nova / base	121	0	3	0	0	13	5
PEMEX							
Premium	71	2	0	4	-	0	11
Otras gasolinas	1	-	0	0	-	1	-
Querosenos							
Turbosinas	57	3	1	22	12	4	15
Otros querosenos	1	1	0	-	0	-	-
Diesel							

PEMEX Diesel	267	57	19	59	38	35	59
Desulfurados	1	0	-	-	-	-	1
Carga a HDS	15	2	7	-	-	2	4
Combustible Industrial	0	-	-	0	-	-	-
Combustóleo							
Pesado	430	66	32	92	55	70	115
Intermedio	1	-	1	-	-	-	-
Asfaltos	28	4	6	4	10	-	4
Lubricantes	5	-	-	-	5	-	-
Otros	2	-	0	-	2	-	-

Tabla 2.10. PEMEX – Refinación: Volumen de ventas internas de combustible por zonas 2001 (Miles de barriles diarios).

	Gasolina	Diesel
Valle de México	116	30
Centro	76	37
Occidente	101	52
Norte	71	41
Frontera Norte	50	22
Oriente	19	11
Occidental	31	12
Pacífico	72	48
Norte	40	32
Sur	32	16
Golfo	50	38
Norte	18	12
Centro	16	13
Sur	15	12
Península de Yucatán	16	9

Tabla 2.11. PEMEX – Refinación: Volumen de ventas a empresas subsidiarias 2001 (Miles de barriles diarios).

	1999	2000	2001
A PEMEX Exploración y Producción			
PEMEX Diesel	4	8	9
Gasolinas	1	1	1
Otros	5	1	1
A PEMEX Gas y Petroquímica Básica			
Gas Licuado	48	40	41
Butanos	3	3	3
Materia Prima Negro de Humo	3	3	2
Gasolinas	1	1	1
Gas amargo (MMpcd)	5	2	4
Azufre (Mt)	174	185	188

Diesel	0	0	0
A PEMEX Petroquímica			
Naftas	26	21	24
Propilenos (Mt)	113	140	109
Diesel	0	0	0
Gasolinas	0	0	0
Lubricantes	0	0	0
Isopropanol (Mt)	8	0	0
A PEMEX Internacional			
Diesel	9	3	9
Gasolinas	11	8	9
Residuos	48	21	6
Asfaltos	9	7	6
Turbosina	2	4	3
Combustóleo	1	0	4

Tabla 2.12. PEMEX – Refinación: Volumen del comercio exterior de productos petrolíferos 2001 (Miles de barriles diarios).

	1999	2000	2001
Exportaciones			
Gas licuado	4	6	3
Gasolinas	72	70	74
Turbosinas	2	4	3
Diesel	14	4	9
Gasóleo de vacío	-	-	1
Combustóleo	1	0	4
Asfaltos	9	7	6
Otros	48	21	6
Importaciones			
Gas licuado	60	58	75
Propano	34	63	25
Gasolinas	104	91	135
Turbosina	3	4	2
Diesel	27	28	7
Combustóleo	93	116	85
Naftas	1	-	3
Otros	3	4	2

Las tablas de volumen de ventas y volúmenes comerciales fueron proporcionadas por PEMEX refinación.

2.4.3. Consumo Nacional Aparente

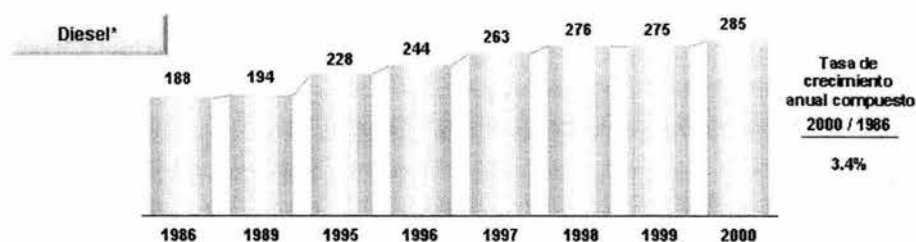
El consumo Nacional Aparente (CNA) para el combustible Diesel se determina adicionando a la producción nacional los volúmenes importados y descontando al resultado de esta suma el volumen de las exportaciones⁶⁰. De acuerdo a lo anterior, en la tabla 3.14 se muestra el CNA durante los años de 1995 al 2000 con los datos proporcionados por el INEGI.

Tabla 2.13 Consumo Nacional Aparente de Diesel en miles de metros cúbicos⁶¹

Concepto	1995	1996	1997	1998	1999	2000
Producción	14788.7	15685.9	15982.3	16826.4	16237.4	16714.6
Importaciones	395.8	3789.6	6691.7	7087.4	10028.5	5237.6
Exportaciones	6041.4	4540.6	3362.4	2984.5	3290.3	528.5
CNA	9143.1	14934.9	19311.6	20929.3	22975.6	21423.7

El CNA es un indicador aproximado de la demanda que se debe de cubrir anualmente en el país en cuanto a combustible diesel. Por medio de este observamos que las exportaciones han ido disminuyendo mientras que las importaciones han ido aumentando para cubrir las necesidades de combustible.

Gráfica 2.4. Evolución de la demanda de combustibles (Miles de barriles diarios)



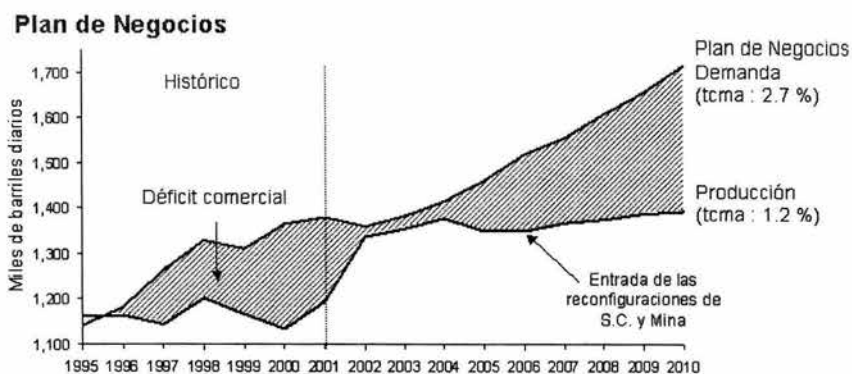
* Incluye el total de las ventas de diesel.

⁶⁰ SMITH, Treybal. "Economic Science". Daubra. Inglaterra. 2000. Pág. 283.

⁶¹ "Balance Nacional de Hidrocarburos". INEGI. México. 2000.

El crecimiento de la demanda de combustibles automotrices, para los próximos 10 años, se prevé una tasa superior al cuatro por ciento anual, en función del crecimiento económico del país. Se estima una evolución de la calidad de los combustibles en paralelo con las tendencias de los mercados determinantes para México. Los principales cambios respecto a la calidad actual de los productos consisten en una reducción sustancial del contenido de azufre en las gasolinas y la sustitución de éteres como componentes de mezclado.

La demanda de combustibles industriales presentará una transformación asociada a la tecnología para la generación de energía eléctrica y a la normatividad ambiental con una reducción de casi el 40% de la demanda de combustóleo y un crecimiento de más del 80% de la demanda de gas natural en los próximos 10 años.



Los valores del año 2001 corresponden al periodo enero – julio.

Dos eventos que influirán de manera determinante en la volatilidad de la demanda de energéticos son el alza en el precio mundial del petróleo (el precio del petróleo ligero se ha colocado por encima de U.S. \$40/ Bbl) y los conflictos que aún no se solucionan en el Golfo Pérsico los cuales proporcionan un clima de incertidumbre en los mercados mundiales. Debido a dichos eventos, no se pueden realizar proyecciones

confiables de demanda en el corto plazo. Aunque algunos expertos esperan un alza en la demanda del diesel superior al 6.0% anual en el periodo comprendido entre 2004 y 2009⁶².

2.5 Impactos Económicos

Los nuevos estándares en calidad de combustibles, además de reducir las emisiones contaminantes y permitir la entrada a nuevas tecnologías vehiculares, producirán una gran cantidad de cambios en la estructura económica de las refinerías, el mercado de los combustibles y las empresas automotrices, es por ello que se debe tomar en cuenta que el aspecto económico es uno de los parámetros más delicados en esta transformación.

2.5.1 Sistemas de Refinación

El cambio de los sistemas de refinación actuales que tan sólo poseen la capacidad de reducir el contenido de azufre hasta 200ppm en promedio a los sistemas necesarios para el futuro implicara fuertes inversiones y cambios significativos en los costos de operación, que dependiendo de la visión y accesibilidad tecnológica de las empresas productoras de combustibles posean, se convertirán en un aumento de utilidades o en una carga difícil de soportar para la institución.

En los Estados Unidos, por ejemplo, se estima que la inversión necesaria, para cumplir con la normatividad entrante en junio de 2006 será de aproximadamente 50 millones de dólares y que el costo por refinería será tan elevado que muchas empresas pequeñas tendrán que salir de operaciones generando desempleo y repercutiendo no sólo económicamente sino también de manera social pues se espera que sus costos operativos por reducción de azufre en diesel aumenten de 2500 a 3800 MMUSD/año⁶³. Debido a este tipo de impactos negativos, es posible que el gobierno estadounidense intervenga para apoyar a dichas empresas.

⁶² WILLBERT, Kenet. "Diesel Overtakes Gasoline Markets". The New York Times 10/09/2002. Pág E12.

⁶³ FAVELA, R. "PEMEX Perspective on Fuel Quality Improvement". Hart World Fuels Conference. 14/08/2001.

Las inversiones para reducir el contenido de azufre serán ligeramente menores en Europa ya que la mayoría de los países pertenecientes a la Unión Europea disponen de crudos ligeros y con bajo contenido de azufre como materia prima de sus refineries⁶⁴, además, como un estímulo para la producción de combustibles limpios, algunos países han decidido implementar programas de reducción de impuestos⁶⁵ y otro tipo de exenciones fiscales⁶⁶.

En México, se espera una transición más lenta y flexible, que permitirá alcanzar los niveles requeridos sin comprometer la integridad económica de PEMEX, sin embargo, la calidad de nuestro crudo es muy baja comparada con la de otros en el mundo y esto incrementará los costos de desulfuración produciendo una elevación en el precio del combustible diesel y los demás combustibles bajos en azufre. Hasta el momento no se habla de un programa de estímulos fiscales a PEMEX, pero es probable que este se proponga en el futuro para facilitar a esta gran empresa su correcto funcionamiento.

En los mismos sistemas de refinación, la implementación de nuevos esquemas de procesamiento, generará nuevos empleos y propiciará el crecimiento de las empresas que ganen la carrera en la formulación de tecnologías de desulfuración eficientes, económicas y novedosas.

⁶⁴ MAYER, Donald. "Effects of 10 ppm Sulfur Standard for Gasoline and Diesel Fuel on CO₂ Emissions of the EU Refining Sector". MathPro Inc. E.U.A. 2000.

⁶⁵ PETROY, Stefan et. al., "Challenges Facing European Refiners Today". Journal of International Research Publication. Vol. 3. E.U.A 2003. Pág. 20.

⁶⁶ RODNEY, Pitt. "U.K. Weighs More Tax Cuts to Spark Sales of Ultra Low Sulfur Gasoline". Octane Week 4/12/2000. E.U.A. 2000. Pág. 5.

2.5.2 Industria Automotriz

Los impactos económicos van más allá de la producción del combustible porque también afectan a los equipos donde estos serán consumidos, es decir, que los motores que se destinan al aprovechamiento de diesel, tendrán también que cambiar sus especificaciones y en cierta parte su diseño, esto se debe al cambio de propiedades de fluidez y lubricidad que acompaña a la reducción del contenido de azufre en el combustible y que pueden resultar en un mayor desgaste y pérdida de eficiencia del motor si no se consideran en el diseño del mismo⁶⁷.

La necesidad de modificar los motores de tipo diesel para adaptarlos a las nuevas propiedades del combustible, brindarán a las empresas la oportunidad de incrementar o reducir los costos de fabricación de sus unidades para obtener mayores beneficios económicos⁶⁸.

Además, es muy probable que en el futuro se incremente en buena medida la demanda de vehículos tipo diesel, produciendo nuevas oportunidades de mercado en un ambiente que está acostumbrado a los motores tipo gasolina. Las razones por las que esto puede suceder son las siguientes:

- Los motores diesel serán más limpios que en el pasado
- Los motores diesel son más eficientes que los de gasolina
- El combustible diesel es más económico que la gasolina
- La capacidad de emisiones de gases contaminantes del diesel será reducida con los nuevos estándares

Las consecuencias económicas de un incremento en la demanda de automóviles serán importantes ya que también tendría que modificarse la forma habitual de distribuir el combustible.

⁶⁷ Conferencia anual de la "European Engine Manufacturers Association" 13/12/2003.

⁶⁸ GERTZ, Albert. "Analysts See Higher Premiums for Low Sulfur Fuels in Med Versus New". Octane Week 18/12/2000. E.U.A 2000. Pág 6.

En conclusión los efectos económicos de la reducción de azufre en el combustible diesel, que afectan la industria automotriz son los siguientes:

- Necesidad de inversiones para modificar el diseño y la construcción de los motores actuales.
- Aumento de la demanda de motores diesel

2.5.3 Consumidores

El consumidor es siempre la parte de un sistema que resulta mayormente afectada por las decisiones de los productores y de las políticas gubernamentales u organizacionales. En el caso de la reducción de contenido de azufre en diesel y gasolina, es claro que los consumidores tendrán que pagar la inversión que las empresas hagan para la adquisición de sus nuevas tecnologías.

Lo más probable es que los precios de combustible aumenten y por tanto, los consumidores deberán sacrificar una mayor cantidad de sus recursos en la adquisición de diesel⁶⁹. En México, la mayor parte de este combustible es destinado a vehículos de transporte pesados, autobuses, maquinaria de campo y maquinaria industrial, que poseen una importante participación en la economía nacional y que en ocasiones brindan servicio a un gran número de personas. Es bien sabido que, en algunos productos, una parte de los costos que se refleja claramente en el precio es el costo de transporte y, por tanto, una elevación del costo del mismo afecta directamente el costo del producto.

Por ejemplo, el mes de julio de 2001 el precio del diesel marino se incrementó en 60% con respecto al precio del mes de mayo de ese mismo año trayendo como consecuencia un aumento mayor al 50% en el precio de los mariscos nacionales durante ese mismo periodo. El aumento afectó en gran medida a la industria pesquera

⁶⁹ Verner, S.F. "EU environmental laws impact fuel's requirements". Op cit. Pág 51.

nacional pues los mariscos pescados en Estados Unidos resultaban más económicos que los mexicanos⁷⁰.

Las personas que viajan empleando para ello los sistemas de transporte terrestres y principalmente autobuses, son consumidores de combustible diesel, por tanto, si el precio del combustible se incrementa, el precio que tendrán que pagar para viajar de un lugar a otro será mayor⁷¹.

⁷⁰ HENKEL, A. "New Diesel Price Hike Threatens Mexican Fleet". Food Market Exchange 22/07/01. E.U.A. 2001. Pág. 1.

⁷¹ Van PAASEN, "Sulphur Reductions in Vehicle Engine Fuels to 30/10 ppm Refining and Product distribution aspects". Mistry of Economic Affairs of the Netherlands. Holanda. 2000. Pág. 11.

Capítulo III “Tecnologías de Desulfuración”

3.0 Enfoques Tecnológicos

Como se ha mencionado en los capítulos anteriores, existe una necesidad de eliminar el azufre contenido en el combustible diesel hasta niveles que en otro contexto corresponderían a productos de alta pureza. Con la finalidad de realizar dicha desulfuración, se emplean diferentes tecnologías que trabajan bajo diferentes métodos o fenómenos fisicoquímicos.

Esencialmente se puede hablar de las tecnologías *convencionales* y de las *no convencionales*, pero... ¿Qué las distingue?

En el presente trabajo, se entiende por tecnologías convencionales a todas aquellas que emplean hidrógeno para romper la molécula azufrada y extraer el átomo de azufre y que además realizan este proceso en lechos percoladores o en lechos fijos. Por lo tanto, las tecnologías de destilación reactiva no se consideran convencionales aún cuando emplean hidrógeno para desulfurar las cargas de diesel.

En los siguientes puntos, a lo largo de este capítulo se describen de manera más detallada las características de ambos enfoques.

3.1 Hidrodesulfuración HDS

Las porciones obtenidas del fraccionamiento primario y al vacío tienen un alto contenido de azufre, afectando los procesos secundarios. La HDS tiene como propósito remover el azufre de naftas y fracciones pesadas del petróleo, requiere de un gran consumo de hidrógeno, condiciones severas de operación y catalizadores mejorados para cumplir con la especificación requerida según sea el corte a hidrodesulfurar⁷².

⁷² TOPSOE, H. "Hydrotreating Catalysis". Op. Cit. Pág. 136.

La eliminación de azufre mediante HDS aumenta la producción de ácido sulfhídrico, por lo que se debe evaluar el funcionamiento de las secciones de endulzamiento para su recuperación y envío como carga a las plantas de azufre y para cumplir con las normas se deben ajustar los procesos de refinación, además debe evaluarse constantemente la emisión de los contaminantes sulfurados, para cumplir con las restricciones ecológicas vigentes o instalar los dispositivos o unidades anticontaminantes que permitan cumplir con las políticas ambientales.

La HDS se opera generalmente a condiciones moderadamente altas de temperatura y presión (300 – 350°C y de 50 – 100 atm)⁷³. En la hidrodesulfurización se generan productos con rangos de ebullición más bajos y sulfurados de densidad ligeramente más baja.

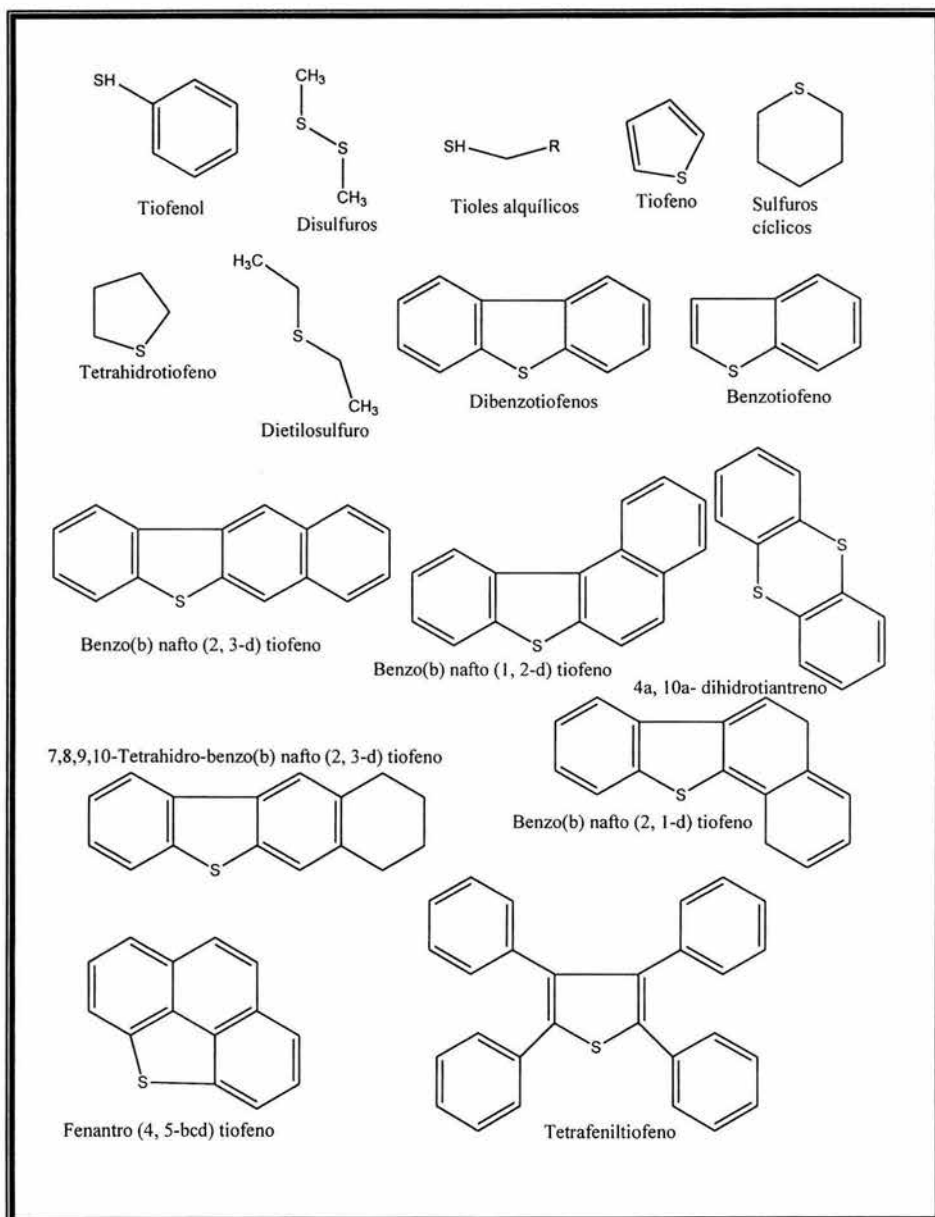
El mecanismo de reacción ocurre por la vía de una reacción de hidrodesintegración catalítica (hidrogenólisis), donde existe la ruptura del enlace carbono-azufre (c-s), seguida de una reacción de hidrogenación donde se saturan los compuestos hidrodesulfurados.

En figura 3.01⁷⁴ se pueden observar los compuestos organosulfurados más representativos de las cargas a hidrotreamiento, mientras las reacciones más representativas de la HDS se pueden apreciar en la figura 3.02, al igual que la excesiva demanda de hidrógeno de algunas de éstas, y que es característica en las reacciones de hidrodesulfurización. Se observa que el azufre después de reaccionar en el proceso de HDS es convertido primordialmente en H₂S, mercaptanos, sulfurados y disulfuros. Los tiofenos se transforman en hidrocarburos saturados y, los benzotiofenos en anillos aromáticos ramificados.

⁷³ "Hydrogenation Technology For Producing Clean Diesel Fuel" (Consulta por internet: www.ripp-sinopec.com/english/index07-new-no3-1-2.htm) 3/03/04.

⁷⁴ SUSU, Alfred. "Mathematical Modelling of fixed bed adsorption of aromatics and sulphur compounds in kerosene deodorisation". Chemical Engineering and Processing. Vol. 39. E.U.A. 1999. PÁg. 486.

Figura 3.01 Tipos más comunes de compuestos organosulfurados en diesel



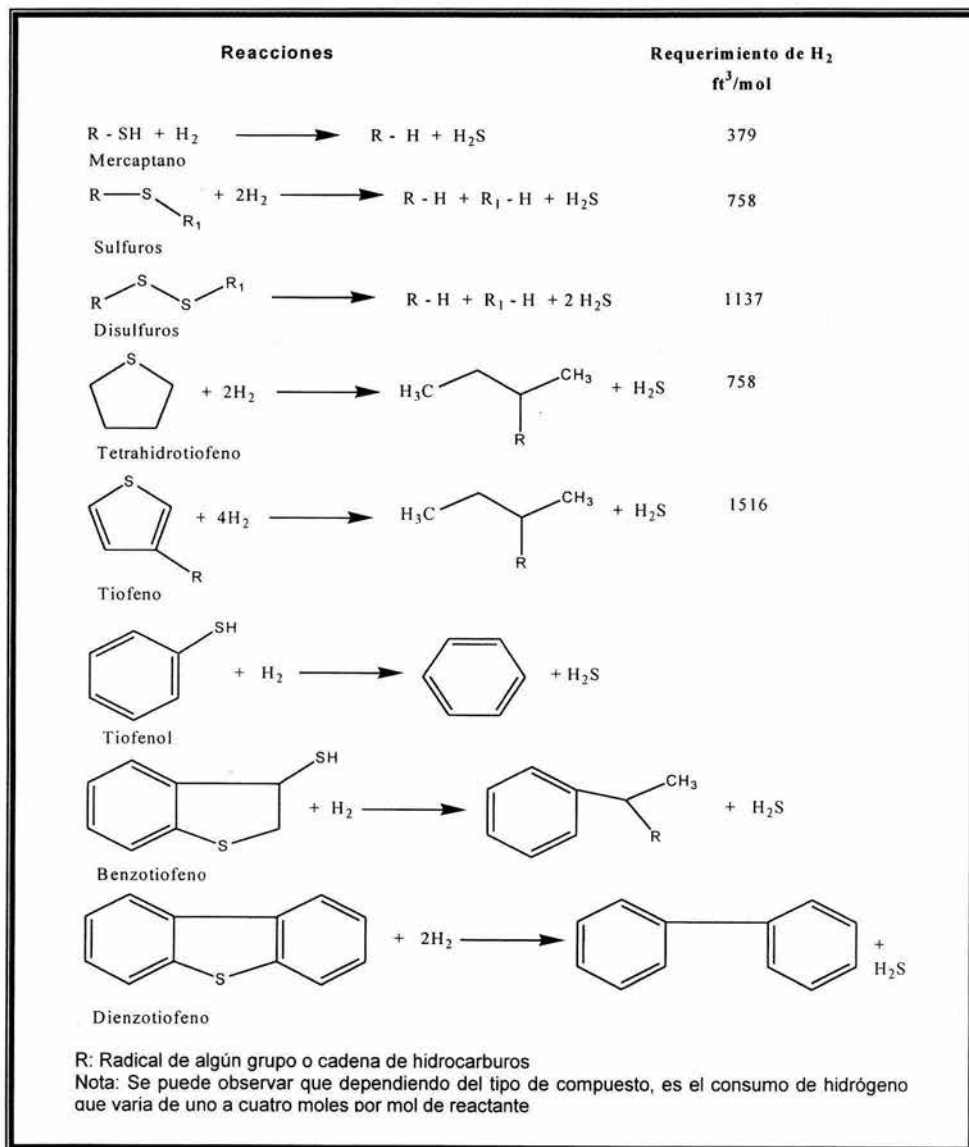


Figura 3.02⁷⁵ Reacciones típicas de los compuestos de azufre.

⁷⁵ TOPSOE, H. "Hydrotreating Catalysis". Op. Cit. Pág. 116.

Termodinámicamente, la HDS de los compuestos organosulfurados es exotérmica e irreversible bajo las condiciones de reacción empleadas industrialmente⁷⁶, según los últimos estudios de sus reacciones (en especial la del dibenzotiofeno para dar bifenilo, que es exotérmica y tiene un $\Delta H = -11\text{kcal/mol}$) estas reacciones se favorecen en las temperaturas que se manejan en el ámbito industrial. Aunque la remoción de azufre de los compuestos aromáticos no requiere la saturación del anillo, esta se ve afectada por impedimentos estéricos.

La reacción de hidrogenólisis es endotérmica y la hidrogenación es exotérmica. Las reacciones de hidrodesintegración proporcionan por tanto un exceso de calor, pues la cantidad de calor consumida por las reacciones de hidrogenación es mucho mayor que la cantidad de calor consumida por las reacciones de desintegración.

Los catalizadores activos para HDS de Co–Mo y el Ni–Mo, son los más efectivos para hidrodesulfurar. El Co–Mo se usa en la desulfuración directa, mientras que el Ni–Mo hidrogena para desulfurar. El uso de los catalizadores se determina de acuerdo a las presiones parciales del hidrógeno, del sulfuro de hidrógeno y a las características de la carga⁷⁷.

3.2 Nuevas Tecnologías

Tomando como base las características de los procesos de desulfuración, se pueden dividir los procesos en tres diferentes grupos que son: aquellos en los que los compuestos organosulfurados son descompuestos en la corriente de hidrocarburos, los que separan los compuestos de la corriente sin descomponerlos y los que combinan los dos anteriores descomponiendo y separando los organosulfurados de la corriente de hidrocarburos. Puede también hacerse otra clasificación que depende del papel que tome el hidrógeno en el proceso; si este se emplea para descomponer la cadena que

⁷⁶ ZDRAZIL, M. "Hidrodesulfuración" Applied Catalyst. 4:107. E.U.A. 1982. Pág 16.

⁷⁷ STARSEV, A. "Report of the 10th International Congress of Catalysis". Elsevier. Holanda. 2002. Pág. 107.

contiene al átomo de azufre entonces se dice que los procesos son basados en HDS y si no, se denominan procesos no basados en HDS (hidrodesulfuración), acorde a esta clasificación, se puede realizar la clasificación de tecnologías basándose en la naturaleza del proceso que se emplea para lograr la separación.

Recordemos que los diferentes compuestos azufrados presentes en una corriente de hidrocarburos, poseen diferentes propiedades físicas y químicas, y que dependiendo de su estructura molecular reaccionarán en mayor o menor medida con el hidrógeno en un esquema de hidrodesulfuración. Los compuestos tales como los mercaptanos, los sulfuros y los tioles reaccionan satisfactoriamente, pero los compuestos de mayor complejidad como son los benzotiofenos, los dibenzotiofenos o sus derivados sustituidos son más difíciles de eliminar con HDS convencional y usualmente son los responsables de las últimas 500 ppm's en las corrientes hidrotratadas hasta esos niveles.

Por ello, se debe tomar en cuenta que debido a la naturaleza del combustible Diesel, y empleando tecnologías convencionales de hidrodesulfuración, no es posible reducir el contenido de azufre hasta niveles aceptables de acuerdo a los nuevos estándares internacionales (menos de 500ppm de azufre). Operar la planta a condiciones más severas (mayor presión y temperatura) sería la única manera de alcanzar bajos niveles de azufre en el producto, pero se debe tomar en cuenta que bajo condiciones más severas, también reaccionarían las oleofinas para saturarse y se perdería la calidad en el diesel por reacomodos moleculares que reducen el número de cetano⁷⁸.

Debido a que la forma de incrementar la eficiencia del proceso de desulfuración en los sistemas HDS no es aumentar la severidad de la operación, queda abierta la posibilidad para cambiar otras partes del proceso, como son: el tipo de catalizador, los sistemas de distribución de la mezcla en el interior del reactor o el mismo sistema de

⁷⁸ Diesel desulfurization Technologies (Consulta por internet : [www.osti.gov/fcvt/deer2001/leister .pdf](http://www.osti.gov/fcvt/deer2001/leister.pdf)) 8/06/04.

reacción. En un artículo acerca de este tema I.V. Babich y J.A. Moulijn⁷⁹ mencionan algunos ejemplos de nuevos catalizadores como son el STARS (SuperType II Active Reaction Sites) de Akzo Nobel que es capaz de alcanzar niveles de desulfurización de hasta 2 ppm bajo un esquema normal de HDS, reduciendo el contenido de aromáticos y al mismo tiempo mejorando el índice de cetano de la carga.

Como consecuencia de la necesidad de cumplir con las futuras regulaciones de contenido de azufre en los combustibles, se ha incrementado en gran medida la investigación de tecnologías que, de alguna manera, sean capaces de enfrentar económica y técnicamente los retos que presenta la situación actual de las refinerías.

Dentro de los procesos más destacados por su incorporación al mercado industrial, destaca el proceso OATS (Olefinic alkylation of thiophenic sulfur), que es un perfecto ejemplo de tecnología no convencional. Dicho proceso se basa en el cambio en el punto de ebullición de los organosulfurados. El proceso consiste en una alquilación catalítica de los compuestos tiofénicos, empleando para ello las oleofinas presentes en la corriente, con un catalizador de tipo ácido como son: BF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , ó SbCl_5 soportados en sílica, alumina o sílica alumina, para la posterior separación por destilación de los compuestos con azufre, por los fondos de la torre. Este proceso ofrece baja reducción en la calidad de ignición del combustible tratado y una eficiencia de alrededor de 99.5% en remoción de azufre.

Otro método consiste en la extracción por solventes de los compuestos organosulfurados, ya que estos poseen mayor solubilidad que el resto de los hidrocarburos en los solventes apropiados. Posterior a la extracción, la fase de hidrocarburos muestra una reducción en contenido de azufre. El proceso GT-DeSulfSM es un ejemplo de este tipo de procesos.

⁷⁹ BABICH, I.V. "Science and Technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review". Op. Cit. Pág 612.

Las tecnologías que emplean la descomposición y separación son, al parecer, las más atractivas desde los puntos técnicos y económicos. La mayoría de este tipo de tecnologías emplean la oxidación del compuesto organosulfurado para después separarlo por medio de la extracción líquido / líquido.

Algunas de las tecnologías de este último tipo son⁸⁰; la tecnología CED (desulfurización por conversión y extracción) de Petro Star Inc., el proceso UniPure, el proceso SulphCo y el proceso por Oxidación fotoquímica extractiva, a continuación se presentan algunas de las características de cada uno de los procesos.

Proceso	Agente Oxidante	Reducción de Azufre	Observaciones
CED	Ácido Peroxiacético	De 4200 a 10 ppm	Mejora índice de cetano, gravedad API y contenido de aromáticos
UniPure	Oxidante en fase Acuosa	De 270 a 2 ppm	Pequeños tiempos de residencia
SulphCo	Peróxidos + energía ultrasónica	Menos de 10 ppm	Existe una planta operando con éxito en Genoa Italia, su capacidad es de 350 BBPD
Oxidación Fotoquímica Extractiva	Peróxidos + radiación U.V.	99% de remoción en gasóleo de vació.	La oxidación es altamente selectiva para los compuestos organosulfurados.

Otro tipo de procesos de desulfurización son los que se basan en la adsorción, estos son especialmente eficientes para el tratamiento de los benzotiofenos sustituidos que pueden escapar del hidrotreatmento. Dentro de estos procesos encontramos: La Desulfurización Adsorbtiva, el proceso IRVAD y La Desulfurización Reactiva Adsorbtiva de Conoco Phillips.

⁸⁰ FIDLER, Robert. "Developing Technologies and ultrasulfur alternatives" (Consulta por internet: <http://www.eia.doe.gov/oiaf/servicrpt/ulsd/uls.html>) 13/05/04.

Las ventajas que presentan las tecnologías no convencionales son las siguientes:

- Reducción de costos por no emplear hidrógeno
- Reducción en la pérdida de calidad del combustible
- Mayor capacidad de desulfuración
- Reducción de riesgos en planta debido a menores presiones de operación

Las posibles desventajas son:

- Fallos en la operación debido a su carácter novedoso
- Costos de aceptación tecnológica
- Costos por capacitación del personal a una nueva tecnología
- Algunas de ellas no han sido probadas industrialmente

Tecnologías no analizadas

Antes de finalizar este capítulo es necesario recordar la finalidad de esta tesis que es la de realizar un análisis tecnológico para conocer cual o cuales tecnologías son las mejores (las que se deben emplear) en el proceso de desulfurización profunda de diesel. Por ello, se han descartado del estudio las tecnologías que en la actualidad no se consideran competitivas, sin embargo, esto no significa que no sean novedosas e importantes o que no puedan ser, en el futuro, las óptimas para la desulfuración de diesel. Por tal razón se presentan, a continuación, dos enfoques distintos a los que se analizarán en este documento.

Biodesulfurización.

La tecnología de biodesulfurización es la que emplea bacterias como catalizadores biológicos para la remoción de los compuestos azufrados. En este tipo de proceso, los compuestos con cadenas aromáticas y alquílicas que contienen azufre, son oxidados a sus correspondientes sulfotas y, por tanto, el azufre puede ser removido de la corriente de hidrocarburo de igual manera que en los otros procesos de oxidación.

Cabe señalarse que la primer bacteria capaz de oxidar selectivamente los compuestos de azufre (*Rhodococcus Erythropolis*) fue aislada y modificada hace ya más de 10 años⁸¹ y aún no se logra realizar con sus mutaciones un proceso suficientemente económico como para entrar a los mercados industriales.

Las desventajas de este tipo de proceso son⁸²:

- a) El proceso es más costoso que el tratamiento con cualquier otra de las tecnologías mencionadas en este estudio.
- b) Se requieren equipos nuevos en la refinería para la producción y regeneración de las bacterias biocatalizadores.
- c) El proceso es altamente dependiente de las características del medio ambiente lo cual no permite la obtención de un producto con calidad estandarizada.
- d) Los dibenzotiofenos altamente alquilados no son oxidados por las bacterias existentes (debe recordarse que más de 100 ppm de azufre en el diesel corresponden a este tipo de compuestos).

⁸¹ WARZYWODA, M. "Microbial Desulfurization of Diesel Oils by Selected Bacterial Strains". Oil & Gas Science and Technology Revue de l'Institut Français du Pétrole. Volumen 58, No. 04. Francia. 2003. Pág. 507.

⁸² "Developing Technologies and ultrasulfur alternatives" (consulta por internet <http://www.eia.doe.gov/oiaf/servicrpt/ulsd/uls.html>) 18/06/04.

- e) La pobre capacidad de las bacterias para procesar los compuestos azufrados exige una unidad de desulfuración previa a este proceso que entregue la alimentación a menos de 100 ppm de azufre.

Producción de diesel sintético⁸³.

La producción de diesel sintético representa otra alternativa a la obtención de diesel con bajo contenido de azufre (el diesel sintético no contiene compuestos azufrados) y consiste básicamente en la producción a partir del proceso Fischer-Tropsch.

De hecho en algunos países europeos ya se inicio la producción de diesel sintético. En México, esta opción podría ser tomada para complementar el diesel procesado naturalmente y con ello reducir el contenido de azufre, lo cual sería similar a diluir el diesel con azufre en diesel libre de este contaminante.

El proceso Fischer-Tropsch presenta numerosas ventajas, sin embargo el motivo de la presente tesis es analizar los procesos de desulfuración. Motivo por el cual no se ahondará más en este proceso.

⁸³ "Developing Technologies and ultrasulfur alternatives". Op. Cit.

Capítulo IV

“Procesos de Desulfuración y Comparación técnica de los mismos”

A continuación se presenta una breve descripción de las tecnologías basadas en hidrodesulfuración que se encuentran en el mercado y que son competitivas en la actualidad en los aspectos técnico y económico.

Con la finalidad de cumplir estándares futuros, la mayoría de las tecnologías que actualmente basan su funcionamiento en hidrodesulfuración tendrán que modificar sus características para poder cumplir los futuros requerimientos de calidad.

4.1 Tecnologías basadas en HDS

Como se mencionó en el capítulo 3, existen varias clasificaciones para las tecnologías de desulfuración, sin embargo, todas las tecnologías se pueden agrupar en 2 campos que son: tecnologías basadas en HDS y tecnologías no basadas en HDS o “no convencionales”.

En esta primera parte, se presentará la descripción y la evaluación de procesos convencionales de desulfuración.

4.1.1. Proceso Syn Sat⁸⁴

El proceso Syn Sat se puede utilizar en la readaptación de unidades de hidrotreatmento existentes o como una unidad nueva con presión de operación moderada o alta, lo anterior dependerá del esquema de refinación que presente la refinería.

El proceso Syn Sat presenta diferentes esquemas de procesamiento de cargas como gasóleo ligero primario (GLP), aceite cíclico ligero (ACL) y mezclas de ambos para

⁸⁴ Los datos técnicos para este proceso fueron tomados de: CHOI, Kyung. "Method for manufacturing cleaner fuels". United States Patent. # 6,248,230. E.U.A. 19/06/2001.

obtener un producto con las especificaciones requeridas⁸⁵. Con el proceso Syn Sat aproximadamente cualquier alimentación dentro del intervalo de ebullición diesel se puede procesar y obtener un producto en el intervalo de 10 a 20 % Vol. de aromáticos.

El esquema de proceso Syn Sat presenta el diseño de un nuevo sistema de reacción con diferentes camas catalíticas y alimentación de corrientes líquida/ vapor al reactor. El diseño del reactor permite operar el flujo de la alimentación de la corriente líquida / vapor en contracorriente o en paralelo en camas catalíticas separadas, cuya finalidad es optimizar la presión parcial de hidrógeno y la temperatura de reacción. La carga, el gas de recirculación y el hidrógeno de reposición se calientan a la temperatura de reacción, posteriormente esta mezcla se alimenta por la parte superior al reactor, donde entra en contacto con otro flujo a contracorriente y la temperatura se controla para mantener altas velocidades de reacción. El calor generado por las reacciones se remueve utilizando gas de quench, entre las camas catalíticas o por adición de una mezcla de reacción previamente enfriada.

El vapor que se extrae lateralmente del reactor se utiliza para precalentar la alimentación. En la sección inferior de la cama catalítica, la reducción final de aromáticos se afecta por el contacto a contracorriente del líquido con hidrógeno fresco de reposición. Este gas se introduce a la sección inferior del catalizador a una temperatura relativamente baja para ayudar a mantener el perfil de temperatura de dicha sección. El hidrocarburo líquido descendente se expone al incremento de la presión parcial de hidrógeno al pasar a la parte inferior del reactor. Este, en combinación con las bajas temperaturas en la sección de fondo del catalizador, favorece en alto porcentaje la conversión de aromáticos.

El producto líquido de la reacción sale por el fondo del reactor y se utiliza para precalentar el líquido recirculado y la carga al reactor, antes de ser llevado a la sección de estabilización.

⁸⁵ PETROY, Stefan et. al., "Challenges Facing European Refiners Today". Op. cit. Pág. 21.

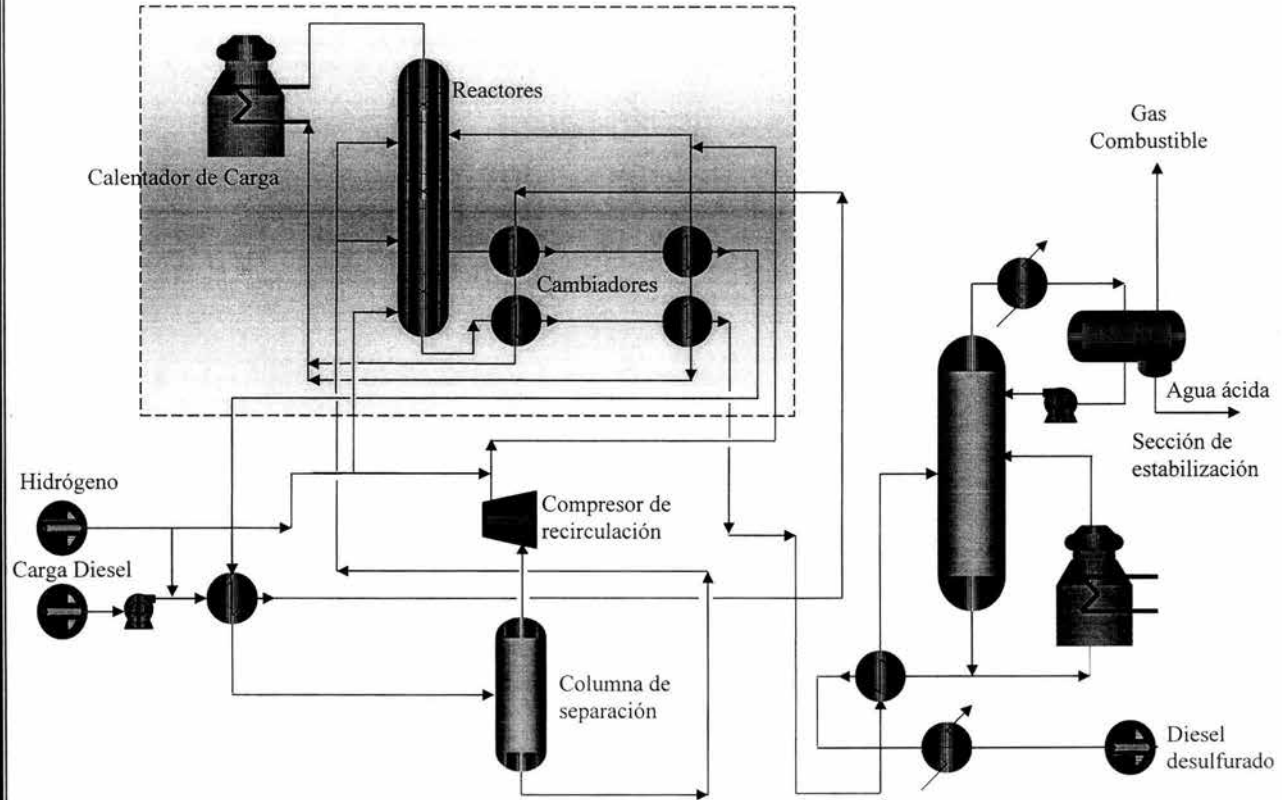
El uso de múltiples camas catalíticas e incorporación de corrientes gas o líquido entre dichas camas en el reactor es para moderar la temperatura de reacción para una máxima eficacia del proceso⁸⁶, pero también depende de la hidrogenación de los compuestos aromáticos. El proceso se puede diseñar para operar a relativamente baja presión total (49 a 63 kg/cm²), lográndose la remoción de azufre y nitrógeno a los niveles deseados, a la vez que los aromáticos se reducen a niveles mínimos.

Para el propósito de este trabajo, el proceso emplearía presiones entre 105 y 140 kg/cm² y sistemas catalíticos con metales activos de HDS soportados en sílica-alumina.

Para estas características y las características de la carga, el contenido de azufre se reduciría de 1.3% en peso a alrededor de 500 ppm además de que se mejora el índice de cetano.

⁸⁶ PECKHAM, Jack. "Host of advances help refiners cut ULSD costs - ultra-low sulfur diesel Diesel" Fuel News, 23/04/03. E.U.A. 2003.

“ESQUEMA DE PROCESO” Tecnología Syn Sat



4.1.2. Proceso Topsoe⁸⁷

El proceso se puede incorporar a unidades existentes de hidrodesulfuración con mínimas modificaciones a éstas o puede ser base de un nuevo diseño.

Este proceso se desarrolla con la finalidad de reducir el contenido de aromáticos y de azufre. El esquema consta de dos etapas y se opera a baja presión (60 a 80 atm), combina la hidrodesulfuración profunda y la desaromatización, es capaz de producir productos con bajo contenido de azufre como diesel, querosina y solventes. La alta actividad del catalizador permite el procesamiento de una amplia gama de cargas.

El proceso consiste en las siguientes secciones cuya importancia es relevante en los casos donde se requiere la hidrodesintegración severa.

1. Hidrotratamiento inicial (primera etapa)
2. Estabilización intermedia
3. Hidrotratamiento final (segunda etapa)
4. Estabilización del producto

1. Hidrotratamiento inicial (primera etapa). En esta etapa se reduce el contenido de azufre a una concentración muy baja para lograr el grado deseado de HDS en el hidrotratamiento final. El proceso es similar al de una unidad de hidrodesulfuración convencional. La alimentación se mezcla con hidrógeno, se calienta y se evapora parcialmente en un intercambiador carga efluente seguido después por un calentamiento a fuego directo antes de alimentarse al reactor.

El efluente del reactor se enfría en un intercambiador carga efluente, un rehervidor de amina y un enfriador con agua, posteriormente se separa el hidrocarburo líquido del gas amargo. El gas se trata con amina para eliminar el H₂S y el líquido se envía a la

⁸⁷ Los datos técnicos fueron tomados de: ANGEVINE, Philip. "Process for removing sulfur from a hydrocarbon feed". United States Patent. # 6,676,829. E.U.A. 19/06/2001.

columna estabilizadora. El reactor contiene una cama de catalizador Ni-Mo altamente activo⁸⁸.

2. Estabilización intermedia El hidrógeno que proviene del hidrotratamiento inicial se reutiliza en el hidrotratamiento final. La presión del gas se debe de mantener para minimizar el consumo por compresión. El diesel obtenido del separador contiene una cantidad significativa de H₂S por lo que se alimenta a una columna estabilizadora donde se le eliminan los gases disueltos y se envían a una unidad de tratamiento con amina, el diesel libre de gases y ligeros se alimenta al segundo reactor. La estabilizadora opera con vapor o hidrógeno de recirculación que proviene de la planta de amina.

3. Hidrotratamiento final. El hidrotratamiento final se realiza empleando un proceso idéntico al utilizado en la etapa inicial. El catalizador es un metal noble, tolerante al azufre, este tipo de catalizador ofrece alto grado HDS por lo que la operación se puede llevar a cabo a baja presión.

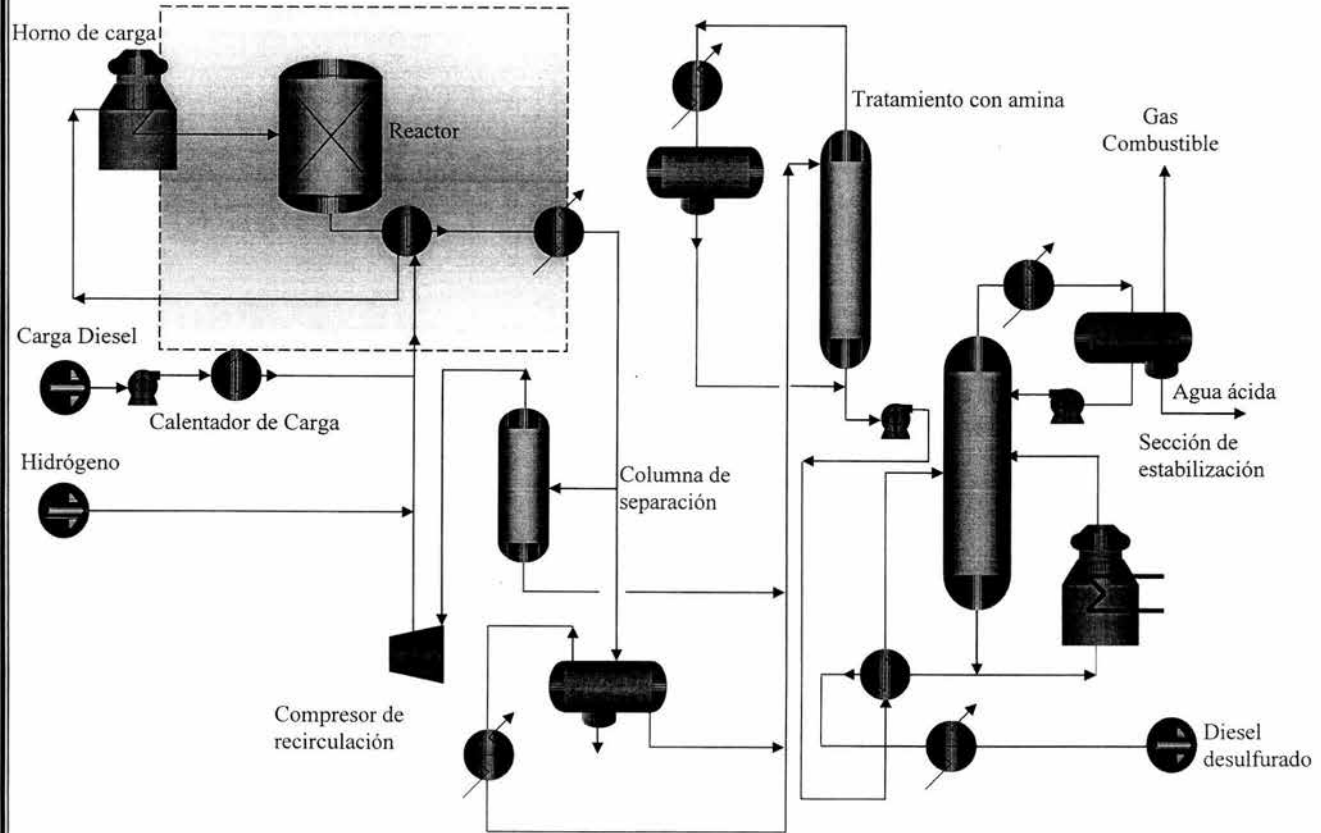
El hidrotratamiento final se opera a una presión ligeramente más alta que el hidrotratamiento de la primera etapa, el hidrógeno que se recupera en el separador no requiere tratamiento con amina, por lo que se recircula directamente al hidrotratamiento inicial.

4. Estabilización del producto. El producto diesel proveniente de la sección de hidrotratamiento de la segunda etapa, se envía a una columna a una columna estabilizadora donde se eliminan el H₂S, gases disueltos y una pequeña cantidad de nafta que se genera durante el hidrotratamiento⁸⁹.

⁸⁸ TOPSOE. (Consulta por internet <http://www.haldortopsoe.com/site.nsf/all/KVOO-5NNE63?OpenDocument>) 22/05/04.

⁸⁹ Diesel desulfurization Technologies (Consulta por internet www.osti.gov/fcvr/deer2001/leister.pdf) 22/05/04.

“ESQUEMA DE PROCESO” Tecnología TOPSOE



4.1.3. Proceso MHUG

Este proceso se desarrollo para reducir el contenido de azufre y aromáticos en el combustible diesel, empleando como carga GLP, ACL y mezclas de ambos. Se utilizan dos catalizadores comerciales colocados en serie en un solo reactor, pero además se pueden usar separados para un proceso en dos etapas, el primer catalizador es para hidrodesulfuración a base de Ni-W sobre alumina y el segundo es de zeolita Ni-W⁹⁰. Este último es selectivo para hidrogenólisis de naftenos y aromáticos, además, presenta mayor área superficial (242 m²/g vs. 135 m²/g) con este proceso se puede obtener combustible diesel con un contenido de aromáticos menor al veinte por ciento, azufre menos de 500 ppm⁹¹ y nitrógeno menos de 10 ppm, bajo una presión parcial de hidrógeno de 65 kg/cm², temperatura de reacción entre 350-380 °C y LHSV en el intervalo de 0.6 a 1.2.

El proceso se lleva acabo en una sola etapa, el reactor tiene varios lechos catalíticos colocados en serie y un sistema quench para la integración térmica de reacción.

Por la alta actividad de hidrogenación del primer catalizador se logra producir un combustible diesel de bajo azufre y aromáticos en una etapa.

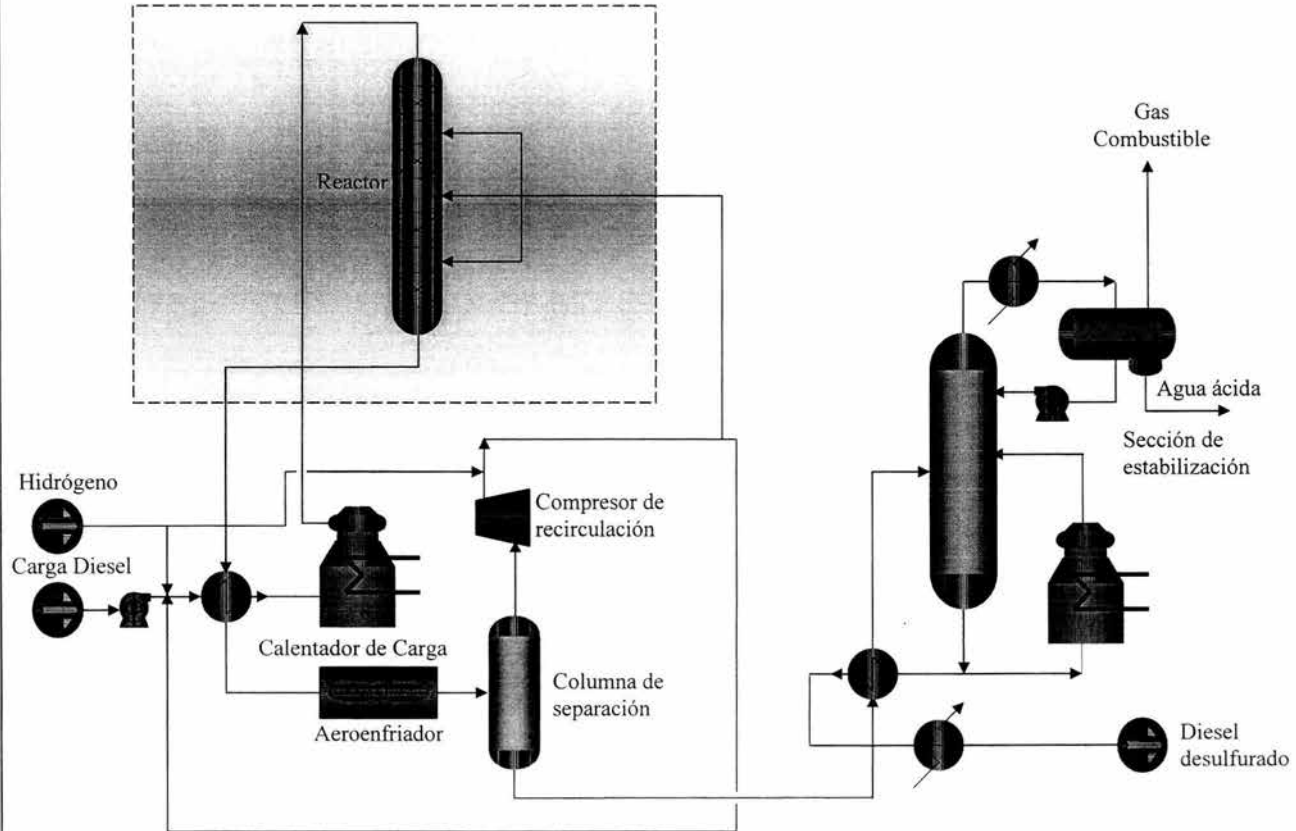
La carga es mezclada con hidrógeno de recirculación para posteriormente ser precalentada con el efluente del reactor, después se calienta a fuego directo al igual que la alimentación fresca de hidrógeno, para posteriormente mezclar las dos corrientes y entrar por la parte superior del reactor; además, en cada cama se alimenta una corriente de hidrógeno de recirculación con lo que se aumenta la eficiencia.

El efluente es enviado a una torre fraccionadora y posteriormente a un tanque de separación donde se obtienen los productos.

⁹⁰ GAO, Xiao-Dong. "A low cost solution for low sulfur and low aromatic diesel". Aiche 2003 Spring National Meeting.

⁹¹ "Development and Progress of China's Technology to Produce Clean Fuel". Petroleum Science and Technology. Dic. 2003.

“ESQUEMA DE PROCESO” Tecnología MHUG



4.1.4 Comparación técnica de Tecnologías basadas en HDS

Mediante una comparación técnica se puede conocer cual es la mejor tecnología, desde el punto de vista tecnológico, para cumplir con los estándares de calidad y con la producción demandada del producto. Con la finalidad de realizar dicha comparación, en el presente capítulo se empleará la metodología de "Evaluación Horizontal-Vertical".

Es importante mencionar que una comparación técnica no puede decirnos por sí sola que tecnología debe emplearse para realizar un proceso pues eso depende en gran parte de aspectos comerciales y económicos. En el caso de las tecnologías convencionales, los aspectos comerciales no son de gran relevancia ya que las tecnologías en esta situación poseen un amplio desarrollo comercial, con respecto a las variables económicas, se puede decir que éstas no afectan en gran medida la selección de proceso pues en los procesos HDS los costos más altos son los de operación y se deben al consumo de hidrógeno y a la energía consumida en la compresión y evaporación de la carga, dichos costos son similares en todos los procesos comerciales.

4.1.4.1 Parámetros, escalas y criterios de comparación

La comparación técnica se realizó a través del método de evaluación *horizontal-vertical*, por medio de cuadros comparativos entre las variables más importantes para cada proceso. Los cuadros de resultados de la evaluación técnica se presentan a continuación con el siguiente formato:

1. Concepto (renglones). Es la variable o parte del proceso a comparar y evaluar.
2. Proceso (columnas). Es el proceso químico que se está analizando, aquí aparecen las calificaciones para cada concepto.
3. Importancia o prioridad. Se listan los procesos empezando por el más importante, o bien se dará un número para señalar el concepto al que debe darse mayor atención en cada proceso, el más importante se marcará con el número 1 y así sucesivamente.

4. Escala (calificación al concepto). Es la escala de valores que se fija para evaluar el concepto. La escala se fija de acuerdo a la importancia del concepto dentro de cada proceso. La suma de las calificaciones otorgadas a los conceptos determinará cual será el mejor proceso. El mejor proceso será aquel que obtenga la mayor puntuación.
5. Criterio. Se trata de utilizar un criterio de Ingeniería de Procesos que implica observar todos los factores que intervienen y afectan a un proceso de obtención de un producto.

En los cuadros de la evaluación *horizontal-vertical* se explica brevemente la importancia de los conceptos para los procesos y, con base en la calificación máxima total obtenida, se elige el proceso técnicamente más factible. A continuación se explica brevemente los conceptos básicos que intervienen directamente en los procesos.

Presión: Ésta es una variable directa de proceso, pues para cada uno existen diferentes requerimientos de presión, es decir, una complejidad técnica diferente y una variación en los costos de los equipos. El costo de operación aumenta considerablemente cuando se trabaja con presiones altas en el proceso de producción. Por todo lo anterior, la presión es una variable importante para seleccionar el proceso.

Temperatura: Es una variable importante debido a que las reacciones de este proceso son primordialmente de tipo exotérmico.

Eficiencia: La eficiencia se refiere al porcentaje de azufre eliminado en el producto final indicando el grado de aprovechamiento de los recursos. Dependiendo de este porcentaje sabremos si el producto final necesita de un tratamiento posterior para remover los contaminantes que aún queden.

Flexibilidad del proceso: Es siempre una muy buena opción el contar con alternativas de producción realizando cambios mínimos en el proceso.

Tiempo de reacción: Los procesos a evaluar son continuos, es decir, la carga es alimentada constantemente y, por lo tanto, la obtención del efluente del reactor también es constante.

Fase (manejo de las cargas): Es preferible, para este tipo de procesos, el manejar la carga en estado líquido porque de esta manera se facilita la alimentación al reactor y los costos de alimentación disminuyen.

Disponibilidad: Es sumamente importante para cualquier proceso el contar con la materia prima a tiempo y en las cantidades adecuadas para poder cumplir con la producción calculada. Es importante también obtener las materias primas de lugares cercanos a la planta de producción para así disminuir los costos de transportación.

Tratamiento de la carga: Lo óptimo en este tipo de procesos es que la carga reciba el tratamiento más corto posible antes de entrar al reactor, y de preferencia que sea nulo.

Tratamiento de producto: Se refiere a la separación del producto final de los restos que pudieran quedar de materia prima. Para este tratamiento se requiere de equipos adicionales lo que eleva el costo del proceso y del producto.

Recuperación y recirculación de la materia prima: Es importante que, de existir recuperación de materia prima, se recicle para volverse a usar dentro del proceso, en este caso el hidrógeno representa el mejor ejemplo de dicho caso y es en base a este compuesto que se efectuará el análisis.

Cantidad total de equipos utilizados: El criterio a seguir en este punto es que a menor número de equipos y operaciones unitarias para obtener un producto dentro de un proceso, es mejor el proceso, ya que los costos disminuyen.

Seguridad: Se refiere al riesgo de sufrir accidentes que existen dentro de la producción del producto. Existen muchos factores que aumentan el riesgo de accidentes en la planta; algunos ejemplos son: las altas presiones y temperaturas de operación, la flamabilidad y toxicidad de materias primas y productos, entre otros.

4.1.5 Evaluación técnica

En los siguientes puntos se realiza la *evaluación técnica de proceso* con la finalidad de conocer cual es la tecnología más propicia para cumplir con los estándares futuros de calidad del combustible diesel. Cabe señalar que ninguna de estas tecnologías convencionales es capaz de reducir el contenido de azufre en diesel a menos de 0.035% pero, aún así, su empleo puede servir para alimentar procesos más avanzados que tiendan a eliminar por completo el azufre de las cargas de combustible. Después de todo una de las bondades de estos procesos convencionales es su capacidad para tratar cargas con contenidos iniciales de azufre de alrededor de 25,000 ppm, bondad que los procesos de pulimento o *no convencionales* no poseen.

2.6.1. Datos técnicos del reactor

Concepto	Syn Sat	Topsoe	MHUG
Presión (bar)	105-140	40-55	33-65
Temperatura (°C)	410-420	380-400	380-400
Eficiencia en reducción De azufre	De 1.3% a 500ppm	De 1.3% a 380 ppm	De 1.3% a 350 ppm
Fase (manejo de materia Prima)	gas - liq.	gas - liq.	gas - liq.
Tiempo de reacción	continuo	continuo	continuo
Tipo de Reactor	Lecho Fijo	Lecho fijo	Lecho fijo

2.6.2. Evaluación técnica (Horizontal-Vertical) para la materia prima

Materia Prima	Syn Sat	Topsoe	MHUG	Prioridad	Escala	Criterio
Acondicionamiento	10	10	10	1	0-10	menor tratamiento para entrar al reactor
Fase	6	8	6	2	0-8	debe ser igual a como entra al proceso
Disponibilidad	10	10	10	3	0-10	disponer siempre de la cantidad suficiente
Recuperación	4	5	5	4	0-5	recuperar el sobrante de la reacción
Puntos totales	30	33	31			

En este punto se evalúa la facilidad del proceso para procesar la materia prima y se determina cual es el que realiza esta tarea de la manera más satisfactoria. El puntaje total que obtienen las tecnologías es una medida del desempeño que poseen en este concepto, la que obtiene el mejor puntaje se considera la mejor en este campo.

De acuerdo a la tabla 2.6.2 el proceso que requiere menor acondicionamiento para la materia prima es el proceso Topsoe pues es el que califica con la mayor puntuación.

2.6.3. Evaluación técnica (Horizontal-Vertical) para los catalizadores

Materia Prima	Syn Sat	Topsoe	MHUG	Prioridad	Escala	Criterio
Disponibilidad	6	10	8	1	0-10	disponer siempre de la cantidad suficiente
Recuperación	7	7	7	2	0-7	recuperar el sobrante de la reacción
Acondicionamiento	2	4	3	3	0-5	menor tratamiento para entra al reactor
Regeneración	1	3	3	4	0-3	Volver a ser Usado
Fase	0	0	0	5	0-1	debe ser igual a como entra al proceso
Puntos totales	16	24	21			

De manera análoga a la evaluación para el manejo de materia prima, en este punto se evalúan las características de los catalizadores que emplea cada proceso y la manera en que lo hacen para determinar cual tecnología posee mejores características

con respecto a su catalizador. El puntaje total que obtienen las tecnologías es una medida del desempeño que poseen en este concepto, la que obtiene el mejor puntaje se considera la mejor en este campo.

De acuerdo a la tabla 2.6.3 el proceso Topsoe es el que posee mejores características en cuanto al catalizador que emplea. La amplia disponibilidad de su catalizador influye sustancialmente en este ramo.

2.6.4. Evaluación Técnica (Horizontal-Vertical)

Concepto	Syn Sat	Topsoe	MHUG	Prioridad	Escala	Criterio
Presión	8	9	10	1	0-10	Menor presión en el reactor
Temperatura	8	9	9	2	0-9	Menor temperatura en el reactor
Eficiencia	8	5	8	3	0-8	Mayor eficiencia de reacción
Flexibilidad	5	7	5	4	0-7	Cambiar la producción con modificaciones mínimas
Tiempo de reacción	-	-	-	5	0-7	Menor tiempo de reacción
Fase	5	5	5	6	0-5	Líquido(5), Gas(3), Sólido(1)
Disponibilidad (materia prima)	5	5	5 ⁹²	7	0-5	Disponer de la cantidad suficiente
Catalizador	2	4	2	8	0-4	Menor uso de catalizador
Tratamiento (materia prima)	4	4	4	9	0-4	Menor tratamiento
Tratamiento (producto)	3	4	4	10	0-4	Facilidad de purificación
Recuperación (materia prima)	3	2	2	11	0-3	Facilidad de recuperación y recirculación
Equipos totales utilizados	2	0	3	12	0-3	Menor cantidad de equipos totales
Seguridad del proceso	1	2	2	13	0-2	Menor riesgo de accidentes
Toxicología (materia prima)	2	2	2	14	0-2	Uso de materias primas no tóxicas
Puntos totales	55	58	61			

4.1.6 Selección técnica del proceso

Debido a su factibilidad técnica, ya que este proceso ofrece en conjunto mejores características que los demás, de acuerdo a la evaluación mostrada en la tabla 2.6.4, se puede determinar que el mejor proceso es el proceso MHUG, pues calificó con la mejor puntuación en la evaluación técnica.

⁹² La materia prima para todos los procesos proviene del proceso de refinación.

Presión: El proceso Topsoe fue el que obtuvo la mejor puntuación en esta variable. Calificando más alto a una presión baja en el reactor para llevar a cabo la hidrodesulfurización. Sin embargo, los estándares actuales requieren condiciones más severas en la operación que pueden ser obtenidas de manera más eficiente en el proceso MHUG.

Temperatura: los mejores procesos en este ramo fueron el proceso Topsoe y MHUG, ya que son los dos procesos que presentan temperaturas bajas de operación. Es importante notar que una elevada temperatura puede repercutir en la calidad del producto, por lo tanto las temperaturas extremas no son deseables.

Eficiencia: Dentro de los procesos analizados los que mejor cumplen con las especificaciones son el proceso Topsoe y el proceso MHUG siendo sin duda, el proceso MHUG el que mejor cumple con los estándares.

Flexibilidad del proceso: El proceso Topsoe es el más flexible debido a que es un proceso secuencial y se encuentra integrado por módulos, de los cuales se obtienen productos con distintas especificaciones.

Fase (manejo de la materia prima): En este punto todos los procesos califican con la misma puntuación debido a que todos manejan las mismas materias primas.

Disponibilidad: Todos los procesos evaluados para la obtención de Diesel parten de destilados intermedios. El catalizador para el proceso Topsoe no es difícil de conseguir pues en México se cuenta con distribuidores de este catalizador, los catalizadores para los procesos Syn Sat y MHUG no son de uso tan común, pero si existen empresas que los distribuyen.

Tratamiento del producto: Debido a las características del proceso el producto obtenido por el proceso MHUG es el que requiere menor tratamiento posterior, pero el proceso Topsoe cumple también satisfactoriamente con las especificaciones de

producto requiriendo un postratamiento sencillo para alcanzar las especificaciones venideras.

Recuperación y Reuso de la materia prima: Todos los procesos presentan recirculación de la mezcla reaccionante.

Cantidad total de equipos utilizados: El proceso que califica mejor en este ramo es el proceso MHUG ya que es el que posee la menor cantidad de equipos.

A partir de la evaluación horizontal-vertical realizada, podemos elegir como mejor proceso al proceso MHUG. Las características que presenta en la zona de reacción, aunadas a su alta flexibilidad y disponibilidad del proceso lo hacen sin duda la mejor opción para la producción de diesel que responda a nuestros propósitos en lo que a desulfuración profunda respecta.

Es importante señalar que el proceso Topsoe es un buen proceso en la actualidad y de hecho podría conservarse para servir como una primer etapa de desulfuración y alimentar a procesos de mayor eficiencia pues su costo de operación es bajo y se encuentra instalado en numerosas refinerías alrededor del mundo.

4.1.7 Alternativa de mejora (revamp) a los procesos existentes basados en HDS.

Ed Palmer, Gary Ripperger y Julian Migliavacca⁹³, realizaron un estudio acerca de la mejora (revamp) en los procesos existentes de hidrodesulfuración, que fue aplicado a dos plantas en operación, así mismo, realizan un estimado de los costos de inversión para realizar las modificaciones que resulten necesarias para estos casos. Ellos plantean la adaptación de plantas existentes como una manera de enfrentar las nuevas regulaciones entorno al contenido de azufre en los combustibles.

⁹³ Ingenieros de Mustang Engineers and Constructors, Houston Texas, U.S.A.

Algunas de las alternativas de mejora en los procesos de desulfuración son: la mejora en la actividad de los catalizadores, la mejora en los sistemas de distribución interna de los reactores HDS, el incremento en el volumen de catalizador, la remoción de ácido sulfhídrico en la parte interna del reactor, una mayor pureza del hidrógeno en la zona de reacción y modificaciones en la longitud de ciclos de los catalizadores.

Como se ha mencionado en puntos anteriores, el hidrotratamiento convencional no puede hacer frente a las exigencias de calidad del año 2005 debido a la reactividad de los compuestos de azufre presentes en la corriente de hidrocarburos, pues las últimas 500 ppm en los productos del hidrotratamiento normalmente se deben a moléculas de dibenzotiofenos sustituidos en sus posiciones 4 y 6⁹⁴, mismas que representan la menor reactividad en el proceso HDS.

Para poder realizar un estudio de *revamp*, es necesario conocer las variables que con mayor fuerza, influyen en el proceso⁹⁵. Debido a esta razón, se presentan dichas variables y el impacto de su modificación. Las variables que afectan con mayor fuerza al proceso son:

- a. Tipo de catalizador.- El tipo de catalizador es de gran importancia ya que se debe contar con un catalizador de alta actividad y que sea capaz de enfrentar condiciones severas de operación, sin degradarse o perder sustancialmente actividad.
- b. Espacio Velocidad.- Menores espacios velocidad benefician la desulfuración pero también afectan la tasa de desactivación del catalizador.

⁹⁴ LIOTTA, Frank. "Production of Ultra-Low Sulfur Fuels by Hydroperoxide Oxidation". Newtown Square P.A. News. E.U.A. 2003. Pág. 323.

⁹⁵ HOOPER, Ann. "Do Heavy Oil Upgrades Make Sense for Small Refineries?". Process Technology Update de World Refining, Vol. 12. E.U.A 2000. Pág. 3.

- c. Presión parcial de H_2S .- Al reducirse la presión parcial de H_2S se disminuye la tasa de desactivación de catalizador y aumenta la actividad del hidrógeno.
- d. Presión parcial de H_2 .- Su aumento presenta efectos similares a la reducción de H_2S .

En un estudio presentado por ingenieros de "Mustang Engineers and Constructors" en la conferencia anual de la NPRA en 2001, señalan dos casos de revamp (caso base 1 y caso base 2), que básicamente consisten en el proceso tradicional de HDS (un solo lecho catalítico, no quench, y dos torres fraccionadoras), con la diferencia de que uno de ellos (el caso 1) posee un lavador de gases para la corriente de recirculación.

Básicamente las propuestas que se hicieron para el revamp de ambos casos fueron las siguientes:

- a. Se reemplaza el catalizador por el que (según el estudio) posee el estado del arte, **"Criterion DC-2118"**
- b. Se mejora el sistema de compresión del hidrógeno de reposición
- c. Se agrega un sistema de quench al reactor

En total se habló de 5 propuestas de revamp, 3 para el caso 1 y 2 para el caso 2, las propuestas son designadas como 1A, 1B, 1C, 2A y 2B.

En los esquemas 1B, 1C y 2B se agregaron nuevos reactores con 50, 100 y 100% del volumen original de catalizador, respectivamente. Mientras que en el esquema 2B se agregó un lavador de gases para la corriente de recirculación y para el caso 1A se adicionó un sistema PSA para la purificación del hidrógeno de reformación.

En el estudio original se realizaron simulaciones con dichas modificaciones para poder evaluar sus efectos en la desulfuración. La opción que resultó ser la mejor en

cuestión de reducción de azufre fue la 1A, sin embargo también resulto ser la más costosa, muy probablemente por el elevado costo de la unidad PSA.

La conclusión a la que se llega con el ejemplo anterior y a la que han llegado la mayoría de los ingenieros relacionados en el área, es que la reducción en la presión parcial de H_2S , además de la purificación del hidrógeno de reposición y el sistema quench al reactor, brindan un mejor efecto combinado que el aumento en el volumen de reacción.

Además, se puede notar que, con la finalidad de cumplir los nuevos estándares, el revamp de unidades existentes puede representar una atractiva opción para invertir, en lugar de considerar el reemplazo total de tecnologías. Esto se debe a los fuertes adelantos en el área de catalizadores⁹⁶.

⁹⁶ YOSHIYASU, Arakawa "OGJ Crack Spread". Oil & Gas Journal. 01/1998. E.U.A. 1998 Pág. 12.

4.2 Tecnologías no convencionales

Debido a que estas tecnologías se encuentran en etapa de desarrollo, se presentarán elementos adicionales para su evaluación y selección, tales como: estado comercial, estado tecnológico y posicionamiento en el mercado.

4.2.1 Tecnología ASR de Unipure Corp.

Esta tecnología consiste en la reducción de compuestos de azufre de un combustible sin afectar sustancialmente las propiedades físicas del mismo mediante una acción específica para los compuestos azufrados, por lo que posee una alta flexibilidad en lo referente a la naturaleza de la carga. Aunque originalmente diseñado para tratamiento de gasolinas, pequeñas adaptaciones en su operación conducen a tratamientos exitosos de cargas diesel y de otro tipo de combustibles⁹⁷.

Debido a la especificidad de las reacciones químicas involucradas en el proceso, el índice de octano se mantiene prácticamente constante a través del mismo para el caso de las gasolinas y lo mismo sucede con el índice de cetano para el diesel, logrando de esta manera no sólo que el producto no pierda valor en el mercado sino que incluso aumente su valor agregado⁹⁸.

Durante el proceso se hacen entrar en contacto el combustible que se desea tratar y una solución acuosa oxidante que contiene: peróxido de hidrógeno, ácido fórmico (relación molar de al menos 11 a 1 de ácido fórmico a peróxido) y no más de 25% en peso de agua. El volumen de solución oxidante en esta etapa del proceso debe ser el que contenga al menos 2 veces la cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno necesaria para convertir los compuestos de azufre a las sulfonas correspondientes.

El mezclado del combustible y de la solución se lleva a cabo a una temperatura entre 50°C y 130°C para formar una fase combustible (hidrocarburos) de la que el

⁹⁷ "Energy Information Administration". Petroleum Marketing. Junio de 2000. E.U.A. 2000.

⁹⁸ Unipure Corporation (Consulta por internet www.unipurecorp.com) 12/04/04.

azufre ha sido extraído y una fase acuosa rica en compuestos oxidados de azufre extraídos de la corriente de hidrocarburos, posteriormente se separa la fase acuosa de la fase combustible quedando sólo la fase combustible cuyo contenido de azufre ya ha sido reducido⁹⁹.

El combustible conteniendo azufre es introducido a un intercambiador de calor (EA-101) donde, si lo requiere, eleva o disminuye su temperatura a alrededor de 135°C. La alimentación es llevada a esta temperatura para que al ser mezclada con la solución oxidante la mezcla resultante se enfríe a una temperatura adecuada para la reacción de oxidación, esto es entre 90 y 105 °C.

Por otro lado, el peróxido de hidrógeno y el ácido fórmico entran y son mezclados en el tanque FA-018 para formar la solución oxidante que es mezclada con la corriente de combustible (una vez que esta sale del cambiador de calor EA-101) para formar la corriente de alimentación al reactor.

La corriente de diesel y oxidante entra al reactor en donde se llevan acabo tanto la oxidación como la extracción. La presión del reactor es de 3 bar para gasolina y prácticamente presión atmosférica para el caso del diesel. Esta presión depende en gran medida de las presiones de vapor de los hidrocarburos, del peróxido y del ácido a las temperaturas de reacción.

El tiempo de contacto en el reactor usualmente es de 5 a 15 minutos, para oxidar satisfactoriamente los compuestos orgánicos azufrados y extraer los compuestos oxidados de azufre del combustible. Si la alimentación contiene alquenos, un pequeño porcentaje de los mismos (menos del 1%), puede ser convertido a alcoholes. El diseño del reactor es tal que la agitación del combustible y de la solución oxidante /extractora produce un excelente mezclado. El tiempo de residencia recomendado es de 5 a 7

⁹⁹ ALKIS, S. "Process for Removing Low amounts of organic sulfur from hydrocarbon fuels". United States Patent. # 6,406,616. E.U.A. 18/05/2002.

minutos y bajo ningún caso se deberán exceder los 15 minutos¹⁰⁰. Una serie de 2 o 3 reactores continuos agitados posee un buen desempeño en este proceso.

Después de la reacción de oxidación, los compuestos de azufre adquieren una mayor afinidad por la fase acuosa y se transfieren a ella, por lo tanto, la solución oxidante no sólo causa la oxidación de los compuestos de azufre en el combustible, sino que también sirve para extraer los compuestos ya oxidados de la fase de hidrocarburos.

El producto de la reacción sale del reactor de oxidación como una mezcla caliente de 2 fases y es enviado a un tanque de separación FV-101, donde se permite que ambas fases se separen. La fase de hidrocarburos con contenido bajo de compuestos de azufre sale del tanque de separación por la parte superior. Como se mencionó antes, existe la posibilidad de que algunos alcoholes se hallan formado debido a la oxidación de alquenos, si esto sucede los alcoholes serán acarreados en la fase de hidrocarburos ya que su afinidad es mayor hacia estos.

La fase de hidrocarburos posteriormente es calentada en el cambiador de calor EA-102 y conducida al tanque flash FA-101 en donde el combustible es flasheado para separar el ácido y el agua residuales. La solución azeotrópica de agua y ácido fórmico abandona el tanque flash para ser reciclada y reemplada en la solución oxidante mandándose al tanque FA-018 o a una columna de destilación para un tratamiento del ácido y el agua.

El producto combustible sale del tanque flash FA-101 y es enfriado en el intercambiador de calor EA-102 para su subsecuente filtrado o tratamiento en el tanque FA-102 para neutralizar los ácidos residuales en el combustible tratado.

¹⁰⁰ FORD, Douglas. "Dealing with Oxidative Proceses". Conferencia Informativa, Houston Texas 16/03/04.

Mientras algún material adecuado neutralizará el ácido residual, el óxido de calcio es empleado para deshidratar el combustible. La presencia del óxido de calcio sólido provee una remoción fácil de compuestos oxidados de azufre residuales por sedimentación y filtración. El combustible y las sales de óxidos de calcio entran al sistema de postratamiento que puede ser cualquier separador sólido-líquido apropiado. Una vez que el combustible ha sido separado del óxido de calcio, es enviado al tanque de almacenamiento, mientras que el sólido abandona el proceso para su manejo final o desecho.

Por otro lado, la solución acuosa rica en compuestos oxidados de azufre que es removida del tanque de separación FV-101, es mezclada con gasóleo caliente y enviada al tanque de flasheo FA-103 para separar el ácido y el agua de los compuestos oxidados de azufre que se encuentran en mayor parte en forma de sulfonas y que son transferidos por mayor afinidad al gasóleo y removidos del tanque flash para su tratamiento final.

Como una alternativa para el tratamiento final del gasóleo conteniendo los compuestos oxidados de azufre, éste podría ser enviado a hidrot ratamiento. Esta forma de tratamiento final presenta ventajas sobre otras tecnologías ya que el hidrot ratamiento del gasóleo se lleva a cabo independientemente de la existencia o no de esta tecnología, además, al ser transferido a otro proceso de la refinería, el proceso ASR no representa desechos peligrosos o difíciles de tratar. Otra de las ventajas proporcionadas por el hecho de realizar la separación flash con gasóleo, es que la temperatura de proceso de este último facilitará la separación.

Del tanque de separación flash FA-018, sale la corriente que contiene agua y ácido fórmico para ser enviada a una columna de separación, en donde el agua es el producto del domo mientras el ácido fórmico, con una cantidad pequeña de agua residual, abandona la columna por los fondos para dirigirse al cambiador de calor en donde será enfriada y posteriormente reenviada al tanque de mezclado para su reutilización.

En esta etapa del proceso, ya se ha obtenido un combustible cuya concentración de compuestos azufrados es suficientemente baja para cumplir con las exigencias futuras del contenido de azufre en combustibles (En nuestro caso de interés, el diesel reduce su concentración de azufre a menos de 50 ppm's), sin embargo debe recordarse que el manejo posterior que se dé al combustible puede aumentar el contenido de azufre. Así que será preferible reducir aún más la cantidad de compuestos azufrados presentes en el combustible, para ello, el proceso ASR emplea las bondades de la separación por adsorción.

Para conseguir el pulido final del que se habló en el párrafo anterior, en el proceso ASR, la corriente final se pasa a través de una columna de adsorción (que puede ser empacada o de lecho fluidizado) que utiliza como adsorbente alumina sólida no activada (malla de 20 a 200 μ). Normalmente se tienen 2 columnas para esta etapa del proceso. Las columnas son empleadas en múltiples ciclos de adsorción sin que presenten una pérdida de actividad significativa, adicionalmente a esto, el hecho de no tener que ser activado el adsorbente representa costos de operación relativamente bajos. La razón para tener dos columnas con conexión en paralelo es que se pueda operar de manera continua el proceso, ya que en el momento que la columna en operación llega a su punto de rompimiento, entra en operación la segunda columna mientras la primera entra en el proceso de regeneración.

La regeneración del adsorbente se consigue por el ciclo de desorción para remover los compuestos de azufre oxidados que fueron adsorbidos, proporcionando de nuevo a la columna la capacidad de adsorción para el siguiente ciclo de trabajo al que será sometida. La concentración de compuestos de azufre en el punto de rompimiento de las columnas de adsorción puede ser cualquier concentración suficientemente aceptable para la venta del combustible en el mercado de mayor importancia para la refinería. Como se sabe, el tiempo en que ocurre el punto de rompimiento depende del volumen alimentado a la columna, del volumen de la misma y de la naturaleza de las partículas adsorbentes, por lo tanto la altura y el diámetro de las columnas dependerá también de estos parámetros.

En el proceso ASR se prefiere que las columnas sean de lecho empacado, el proceso de desorción comienza drenando el combustible de la columna de adsorción, posteriormente se enjuaga la columna con algún hidrocarburo ligero como lo puede ser la nafta desulfurada para desplazar el combustible que haya quedado en la superficie del catalizador. La cantidad necesaria de nafta en este paso es aproximadamente un volumen de la columna, al finalizar el enjuague con nafta, se hace pasar vapor o gas caliente a través de la columna para eliminar la nafta y para secar la cama adsorbente.

La desorción se consigue haciendo pasar metanol caliente (entre 50 y 80 °C) a través de la columna empacada bajo suficiente presión para asegurar el correcto patrón de flujo a través de la cama de adsorción previniendo el flasheo del metanol a lo largo de la columna. Este proceso se puede llevar a cabo eficientemente ya sea a través de flujo contra-corriente o paralelo, relativo al modo de operación de la columna. Parte del metanol empleado en esta etapa puede ser recirculado para proveer suficiente tiempo de residencia, alcanzando concentraciones altas de sulfona en el metanol y evitando altos consumos de este alcohol.

El lavado final de la columna se debe realizar con metanol caliente dejando que este flashee a través de la columna por la reducción de presión dentro de la misma, el remanente de metanol en la columna es removido haciendo pasar vapor o gas caliente por el interior de la cama de adsorbente.

El combustible, una vez que se ha completado su tratamiento, es enviado al tanque de almacenamiento final con concentraciones menores a 10 ppm, dependiendo de la operación que se tiene en las torres de adsorción, así que este valor se podrá acercar a cero en la medida que se reduzca la concentración en el punto de rompimiento de la columna de adsorción. Sin embargo, se tiene que considerar que los costos de operación y/o de diseño aumentarían si se desea acercarse a cero partes por millón de azufre en el combustible. De hecho la reacción de oxidación en la primer

etapa es suficiente para reducir el contenido de azufre en el combustible a alrededor de 15 ppm si la carga posee bajo contenido del mismo.

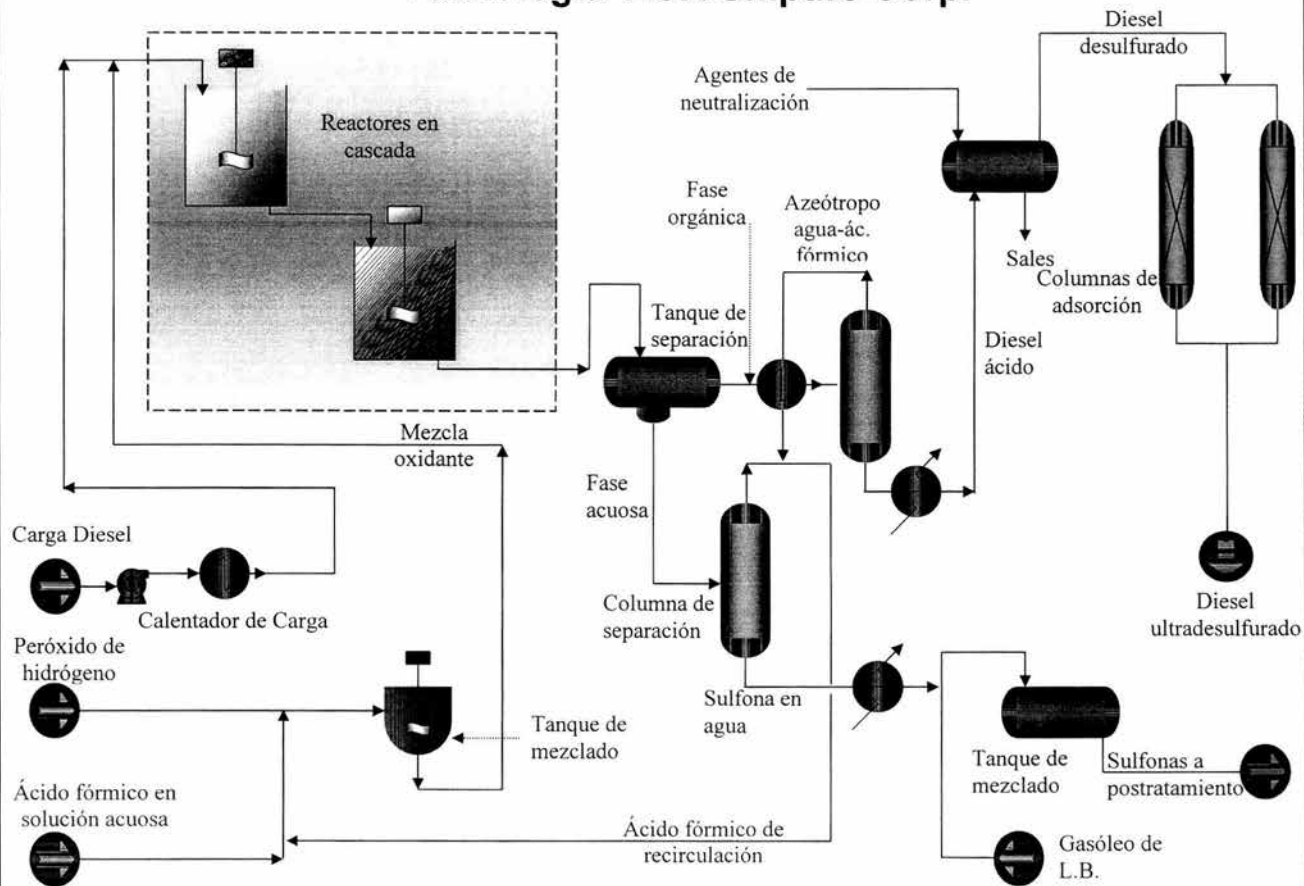
El metanol rico en azufre que es obtenido del lavado de las columnas de adsorción es mezclado con gasóleo caliente y enviado a una torre de flasheo para recuperar el metanol como producto de domo y recircularlo. Las sulfonas son transferidas al gasóleo por afinidad y salen por los fondos de la torre flash para su posterior manejo, como lo puede ser la planta coker o un sistema de hidrotreatmento de gasóleos.

El combustible tratado puede tener una concentración después del paso de oxidación-extracción de alrededor de 50 a 200 ppm de compuestos oxidados de azufre dependiendo de la naturaleza de las especies presentes en el combustible al origen. Aunque los compuestos de azufre pueden ser oxidados en su totalidad, las especies oxidadas resultantes pueden ser ligeramente solubles en el combustible y por tanto no ser totalmente extraídas en la solución oxidante.

Los tiofenos sustituidos, como es el caso de los dibenzotiofenos sustituidos, cuando son oxidados requieren técnicas más rigurosas de remoción que otros compuestos más simples, la etapa de adsorción funciona de manera excelente para este propósito¹⁰¹.

¹⁰¹ Información contenida en CD de información de UNIPURE Corp.

“ESQUEMA DE PROCESO” Tecnología ASR Unipure Corp.



4.2.1.1 Estado tecnológico y comercial.

Desde su nombramiento como presidente de Unipure Corp en abril de 2002, Richard P. Bergsieker ha impulsado el desarrollo y la comercialización de la tecnología ASR. Como uno de los primeros acercamientos a la comercialización, Bergsieker inició negociaciones con algunas empresas constructoras para recibir apoyo en la construcción de una planta escala piloto de su proceso ASR.

El 18 de marzo de 2003, después de conseguir apoyo de CB&I, Unipure Corp. anunció que construiría con asistencia de *Howe-Baker Engineers*¹⁰² una planta de 50 BPD. El reto era en ese entonces, empezar a operar la planta para el mes de mayo. Los propósitos eran:

- Probar la eficiencia del proceso en una escala más acercada a la comercial
- Recopilar datos de operación para distintos tipos de cargas a la unidad de desulfurización
- Evaluar los efectos producidos por cambios en el modo de operación.

La planta se empezó a construir en el mes de marzo en la refinería de Krotz Springs, Louisiana. De la empresa *Valero Energy Corporation* y fue puesta en funcionamiento en el mes de junio.

Las impresiones de las empresas involucradas resultan fuertemente alentadoras para Unipure. Por ejemplo, James R. McAdory, declaró en el mes de junio de 2003:

"We are pleased to be working with UniPure to bring this new technology to market, We are confident this plant will demonstrate that the ASR process offers the refining, pipeline and terminal industries significant commercial and operational benefits to meet existing and future clean fuels regulations."¹⁰³

¹⁰² Esta empresa es una filial de CB&I.

¹⁰³ "CB&I Teams With Unipure To Market ASR Fuels Desulfurization Process" (Consulta por internet: <http://www.shareholder.com/cbi/news/20030606-110940.cfm>) 6/05/2003.

El 23 de julio de 2003, Unipure Corp. anunció que la planta construida en la refinería de Krotz Springs había sido arrancada y satisfactoriamente operada para producir de manera exitosa diesel ultradesulfurado (menos de 15ppm de azufre). Las declaraciones de Bergsieker fueron las siguientes:

"We are extremely pleased with the results thus far from the operation of our demonstration plant"

"We have shown that the ASR process can safely and effectively produce Ultra Low Sulfur Diesel. The demonstration plant's operation has reinforced our belief that commercial ASR units will offer significant cost savings and other benefits superior to other sulfur removal methods."¹⁰⁴

Debido a la operación exitosa de la planta de 50 BPD en la refinería de *Valero Energy Corporation.*, Unipure Corp. ha declarado poseer datos de operación suficientes para la puesta en marcha de plantas de tamaño industrial. Una de las ventajas que posee en el mercado es su cercanía comercial con Valero ya que esta última empresa podría adquirir la tecnología ASR en la mayoría de sus refinerías. Valero Energy Corporation posee 12 refinerías en Estados Unidos y Canadá y su capacidad total de refinación es de aproximadamente 2 MMBPD.

La estrategia seguida por Unipure Corp. incluirá venta de equipos de capacidad moderada cuya funcionalidad será la de tratar combustibles que se hayan contaminado ligeramente al salir de la refinería. Este nicho de mercado puede resultar atractivo en el futuro. La comercialización de la tecnología se espera para el otoño del año en curso.

Una ventaja económica del proceso ASR es que no consume hidrógeno haciendo los costos de operación menores a los de HDS convencional.

¹⁰⁴ Noticias de Unipure Corp (Consulta por internet <http://www.unipurecorp.com/news.html>) 15/02/04.

La tecnología esta protegida por varias patentes, el proceso en si se encuentra respaldado por la patente estadounidense 6,406,616 otorgada el 18 de junio de 2002.

4.2.2 Tecnología Sulphco¹⁰⁵

Esta tecnología basa su funcionamiento en la oxidación selectiva de compuestos organosulfurados empleando para ello una solución oxidante e incrementando la eficiencia de la reacción por medio del uso de la energía proveniente de las ondas en la frecuencia del ultrasonido, la especificidad de las reacciones de oxidación no afecta en medida importante las características del combustible a tratar ya que la oxidación de alquenos presentes en el combustible es prácticamente despreciable.

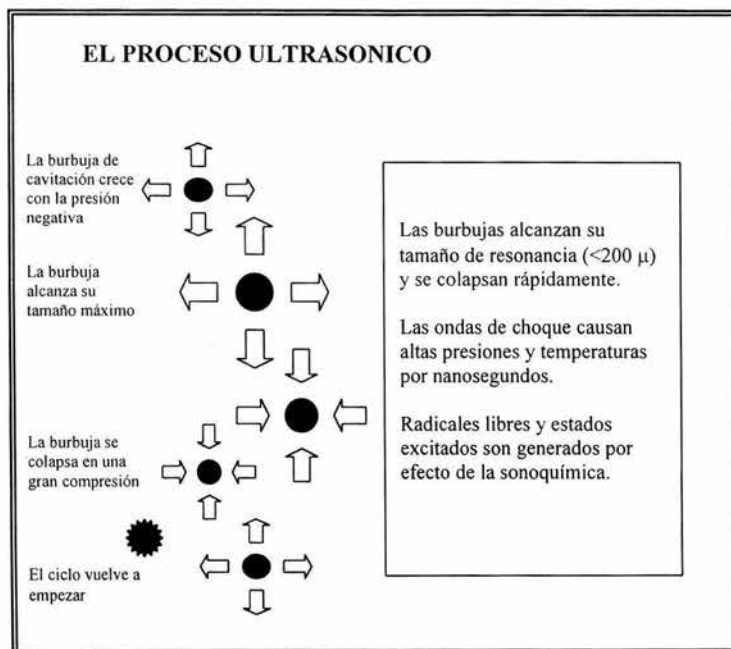
La funcionalidad de este proceso es amplia pues es capaz de manejar cargas de hidrocarburos con distintos tipos de propiedades tanto de estructura como de contenido de azufre, por ejemplo, mediante el uso de esta tecnología se pueden procesar gasolinas, diesel e incluso cargas pesadas como gasóleos. Uno de los aspectos más relevantes de esta tecnología es que una vez que el combustible ha sido tratado, no solo no pierde calidad, sino que bajo ciertas circunstancias puede mejorarla, de hecho, en las gasolinas se llega a obtener un ligero aumento en el índice de octano y en los diesel en el de cetano.

El proceso trabaja oxidando selectivamente los compuestos organosulfurados presentes en el combustible que se desea tratar para convertirlos a sus correspondientes sulfonas y posteriormente poderlos separar por el efecto de separación de fases en el que una de ellas (la fase acuosa) acarrea la mayor cantidad de sulfona. La reacción química de oxidación se lleva acabo en un reactor de fase homogénea y puede ser ayudada por un catalizador. Con el fin de proporcionar energía al sistema reaccionante, mejorar el contacto de fases en el reactor y generar un efecto

¹⁰⁵ Los datos técnicos presentados en este estudio fueron tomados de: YEN, S. "Oxidative Desulfurization of Fossil fuels with ultrasound". United States Patent # 6,402,939. E.U.A. 11/05/2002.

cavitativo, un sistema de generación de ultrasonido tiene que ser implementado al reactor convirtiéndolo en una cámara de ultrasonido.

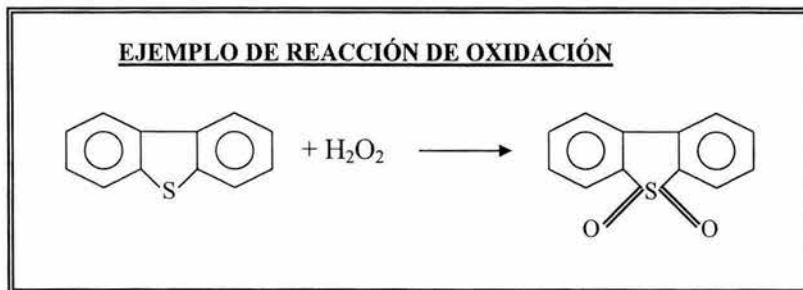
El efecto causado por las ondas de ultrasonido se debe a la forma en que éstas afectan el medio líquido de reacción. Cuando la amplitud de onda de una señal se eleva, la presión se vuelve negativa en las áreas de refracción hasta que es suficiente para producir una separación en la fase continua y provocar el efecto de cavitación. Mientras las ondas de ultrasonido pasan por el líquido, las burbujas producidas por cavitación oscilan por efecto de la presión positiva creciendo en tamaño hasta alcanzar límites inestables donde finalmente se colapsan violentamente generando el fenómeno de implosión. Las implosiones resultan en generación de ondas de choque enviadas a todo el reactor desde el lugar donde implotó la burbuja, además, un fenómeno de micromezclado se presenta entre las diferentes fases como consecuencia del cambio microscópico de volumen y velocidad local. Aunque la energía liberada por cada una de estas microburbujas es relativamente pequeña, es capaz de elevar la temperatura y la presión locales hasta 5,000 °C y 700 bar por unos cuantos nanosegundos, mejorando notablemente la velocidad de reacción y la eficiencia en el reactor.



La cavitación inicia cuando la energía de las ondas es suficiente para hacer caer la presión en el área de refracción hasta la presión de vapor del combustible en el reactor. El ultrasonido, también es capaz de producir estados radicales libres de los compuestos oxidantes y de esta manera conseguir la oxidación de los compuestos orgánicos de azufre.

El proceso empieza cuando se ponen en contacto en la cámara de ultrasonido; el combustible que se desea tratar, la solución oxidante y una agente activo de superficie que puede ser un hidrocarburo alifático (C₁₅ a C₂₀), para comenzar la reacción química de oxidación.

La reacción de oxidación lleva los compuestos orgánicos de azufre a sus correspondientes sulfonas, un ejemplo de estas reacciones es el siguiente:



El combustible se manda a través de la corriente de alimentación a un intercambiador de calor en donde eleva su temperatura hasta alrededor de 80 °C, la fase acuosa por su lado, se prepara, en un tanque de mezclado, combinando un peróxido con un agente de superficies (que provienen de distintas líneas) en proporción adecuada para la reacción. Normalmente, el peróxido empleado es peróxido de hidrógeno ya que éste es el que mejores resultados proporciona.

Las relaciones en volumen que ofrecen mejores resultados en el proceso son las siguientes:

Concentración de peróxido = de 0.001% a 0.01%.

Volumen de agente de superficie = cerca de 0.003% del volumen del reactor

Las corrientes de alimentación y de oxidación son enviadas al reactor de cámara de ultrasonido en donde se llevan a cabo las reacciones químicas de oxidación y se produce una mezcla de dos fases, una de ellas es el diesel ultradesulfurado y la otra es la fase acuosa rica en compuestos oxidados de azufre. En esta etapa del proceso, se puede o no emplear un catalizador. Cuando se decide emplear catalizador, lo más apropiado es emplear uno de carácter metálico como algún compuesto de tungsteno. Las modificaciones al reactor provenientes del uso de un catalizador sólido son pequeñas y no poseen gran relevancia.

El efecto del catalizador en este proceso es regular la actividad del radical hidroxilo producido por el peróxido. Como ejemplo de catalizador, los metales de transición resultan ser buenos para el esquema de reacción del proceso, y tratándose de cargas diesel, los mejores catalizadores son los tungstanatos.

En el reactor se obtienen buenos resultados cuando se emplean frecuencias de ultrasonido en el rango de 20 a 50 kHz, este tipo de ondas puede ser generado por fuentes mecánicas, eléctricas, electromagnéticas o incluso térmicas. La intensidad de la energía de ultrasonido para este proceso se encuentra en el rango de 50 a 100 watts/cm².

El tiempo de residencia en el reactor es una función de la naturaleza de la carga y de los resultados deseados, un valor recomendado para el proceso empleando diesel es de 5 minutos.¹⁰⁶

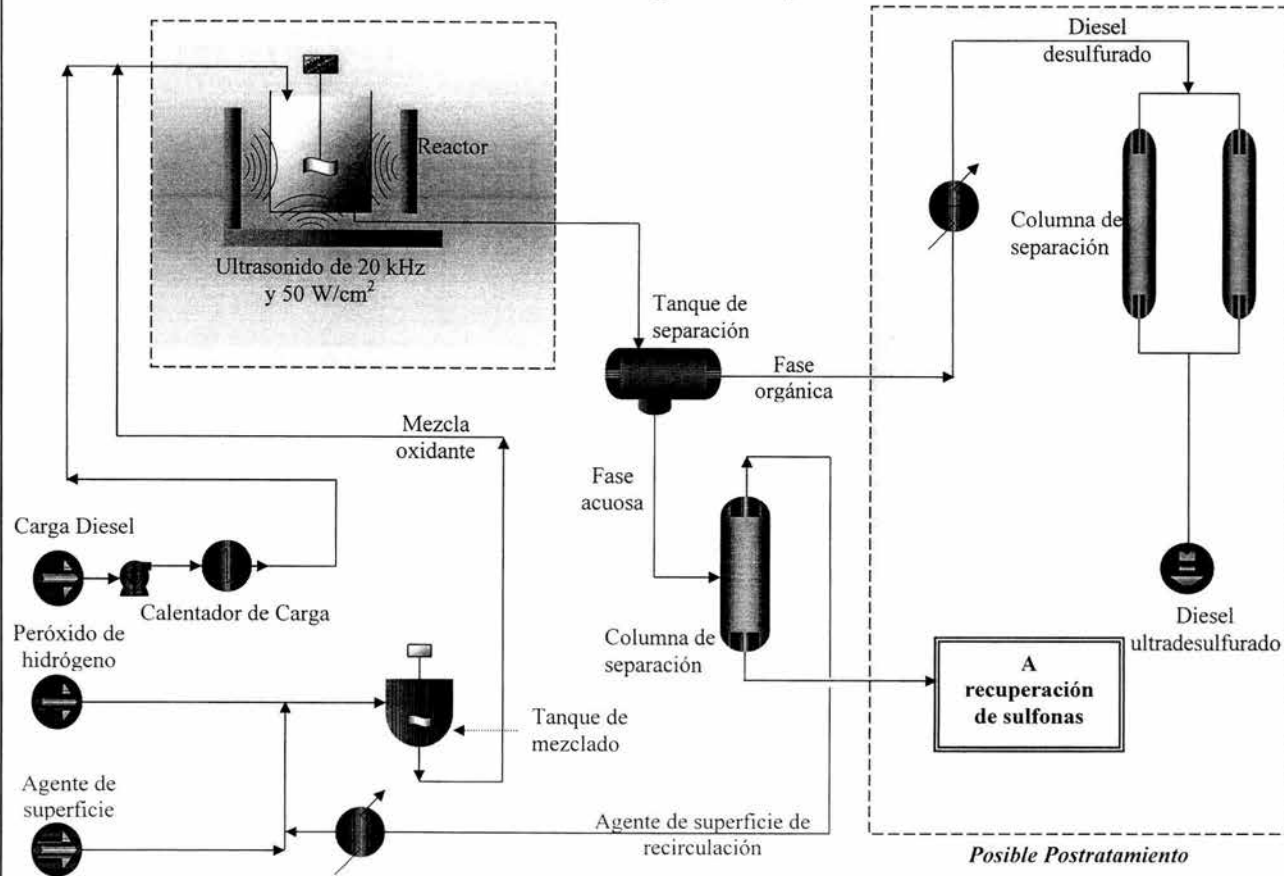
La corriente que sale del reactor se envía hacia el tanque de separación donde se produce su separación prácticamente espontánea gracias al efecto del agente de

¹⁰⁶ Fuente: Sulphco Information. Llamada telefónica 08/08/03 (775) 829-1310.

superficie. La fase diesel, que ya posee menos de 50 ppm de azufre, es separada y enviada a su almacenamiento o hacia algún sistema de tratamiento final. La fase acuosa por su lado, es enviada hacia un sistema de separación para recuperar el agente de superficie que será reutilizado. Del sistema de separación, salen; por un lado una fase acuosa rica en sulfona y por otro el agente de superficie mismo que se une con el agente oxidante para formar de nuevo la corriente acuosa que entra al reactor.

El proceso final de tratamiento de la corriente diesel puede consistir en un equipo de adsorción sólida o líquida, sin embargo Sulphco no proporciona datos acerca de este proceso. La disposición final de la fase acuosa rica en sulfona tampoco es tratada en sus documentos, aunque es de suponerse que puede ser parecida a la del proceso ASR de Unipure o puede incluso ser un proceso que recupere la sulfona para algún otro uso comercial.

“ESQUEMA DE PROCESO” Tecnología Sulphco



4.2.2.1 Estado tecnológico y comercial

El desarrollo de la tecnología de desulfurización de Sulphco fue impulsado por las fuertes demandas de la legislación internacional del contenido de azufre en combustibles de petróleo y por el apoyo de la armada de los Estados Unidos que en alguna parte del desarrollo ofreció patrocinio a la empresa.

El proceso fue probado a escala laboratorio por Sinclair Oil Corporation y produjo resultados sumamente satisfactorios en producción de diesel ultradesulfurado¹⁰⁷.

El 6 de noviembre de 2001, SulphCo. Inc. anunció su incursión en los mercados europeos formando una pequeña alianza comercial con Iplom de Italia. Para iniciar el programa Sulphco proporcionó una licencia de su tecnología para ser operada y comercializada bajo la responsabilidad de la empresa *Innovate Clean Technologies* S.A. Esta empresa es una subsidiaria de Eliop International, que es propiedad en 50.5% de Sulphco y en 49.5% de Eliop S.R.L.

La planta con tecnología Sulphco, operada en la refinería de Genoa, Italia, tiene una capacidad de 300 BPD¹⁰⁸ de combustible diesel y ha reportado una operación satisfactoria en la producción de diesel ultradesulfurado.

La tecnología ha sido probada en escala industrial y se prevé su pronta comercialización en los mercados europeos, sin embargo, su incursión en los mercados americanos no ha sido del todo satisfactoria. Esto se puede deber a una estrategia de comercialización más que a una carencia de capacidades.

La tecnología de SulphCo Inc. se encuentra protegida por la patente 6,500,219 otorgada el día 21 de diciembre de 2002.

¹⁰⁷ National Petroleum News, Mayo de 2001.

¹⁰⁸ "Oil Job News" (Consulta por internet <http://www.oiljoblink.com/00newsroom20/n05.html>) 04/09/03 News".

4.2.3 Tecnología S Zorb¹⁰⁹

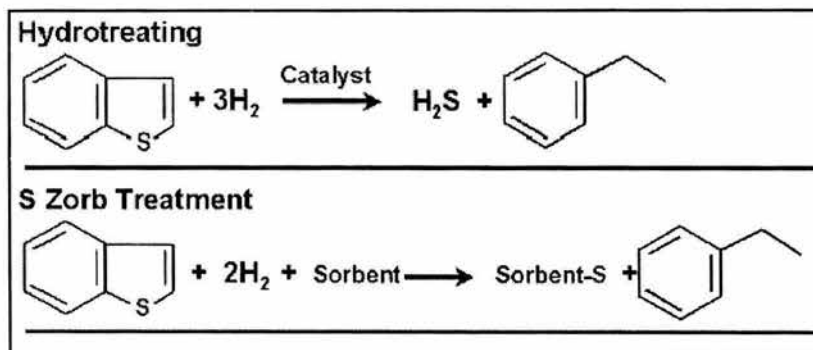
Como se mencionó al principio de este capítulo, existen muchos enfoques en el proceso de desulfuración para enfrentar los estándares de calidad. Las tecnologías ASR de Unipure Corp. y la tecnología Sulphco son ambas tecnologías de oxidación selectiva. La tecnología S Zorb de Conoco Phillips presenta otro enfoque que es el de tecnologías de adsorción-reacción selectiva.

La tecnología S Zorb fue desarrollada combinando elementos de desulfurización, hidrotratamiento y de adsorción. Al emplear esta tecnología, las moléculas de azufre presentes en el combustible son atraídas hacia el adsorbente en donde se lleva a cabo un proceso de separación entre el átomo de azufre y el resto de la molécula. En el proceso, al átomo de azufre queda adsorbido en el adsorbente y el resto de la molécula se reincorpora al combustible siendo previamente saturada con hidrógeno.

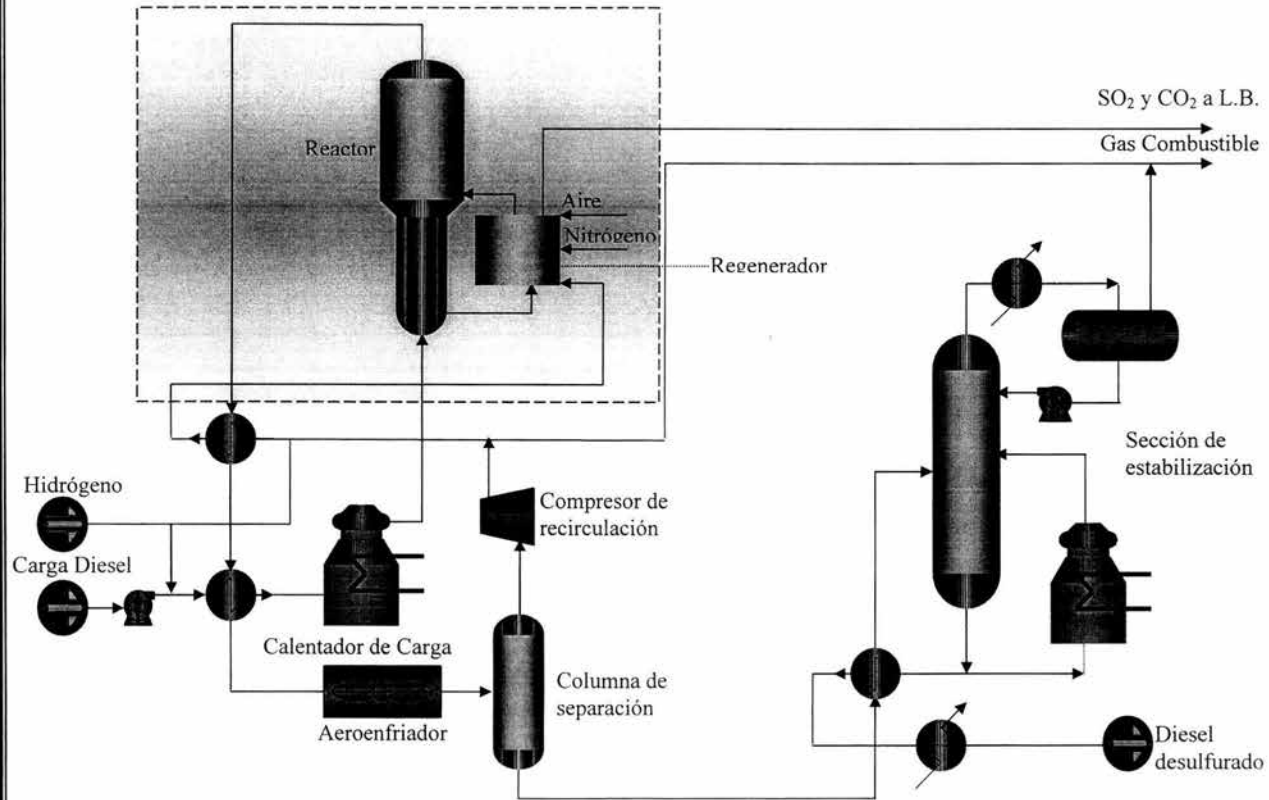
El proceso S Zorb se lleva a cabo en un reactor de lecho fluidizado que mantiene una operación continua y un estado estacionario gracias a su sistema de regeneración en el que se pone en contacto el adsorbente con aire y nitrógeno para generar el adsorbente regenerado y óxido de azufre que se manda a otra sección para su tratamiento.

¹⁰⁹ Los datos técnicos para esta tecnología fueron obtenidos de: GISLASON, F. "Desulfurization with improved sorbent regeneration". United States Patent # 6,544,410. E.U.A. 08/04/2003.

Las reacciones químicas en este proceso son complejas y ocurren como una consecuencia de fenómenos de superficie y de afinidad. Sin embargo el efecto global de la reacción tiene una forma más amigable que se puede escribir de manera sencilla como en el siguiente ejemplo.



“ESQUEMA DE PROCESO” Tecnología S Zorb SRT



4.2.3.1 Estado tecnológico y comercial

En 2002, Platts/Business Week reconoció al proceso S Zorb SRT como "La tecnología comercial más innovadora del año"

La tecnología S Zorb de Conoco Phillips ha sido probada de manera exitosa para gasolina a escala industrial aunque su funcionamiento para diesel no ha sido estudiado por completo.

El día 19 de junio de 2003, Conoco Phillips por medio de su vicepresidente comercial anunció la construcción de la tercer planta de desulfuración que empleará su tecnología S Zorb para desulfuración de gasolina en su refinería de Lake Charles ubicada en Westlake E.U.¹¹⁰. La unidad se encontrará operando para agosto de 2005 y tendrá una capacidad de procesamiento de alrededor de 35,000 BPD.

La refinería de Lake Charles, que posee una capacidad de procesamiento de crudo de 252 MBPD, será la tercer refinería en construir unidades que operen con la tecnología S Zorb. Las otras refinerías que han aplicado esta tecnología se encuentran en Borger, Texas, y Ferndale, Wash. Aún cuando la tecnología solo ha operado en 2 refinerías, un total de 42 tienen licencia para construir y operar unidades de desulfuración basadas en esta tecnología.

En 2003, Brian Evans, quien es el Gerente de la división de "Tecnología de Combustibles" de Conoco Phillips anunció:

"The S Zorb unit will enable our Lake Charles refinery to comply with EPA's Tier II gasoline sulfur regulations in advance of the 2006 deadline, as well as reach any future, lower sulfur standards."

"Cost efficiency has been continually improved by recent advancements in the S Zorb process design and in the catalyst sorbent material"

¹¹⁰ Hopkins, L., "Conoco Phillips' Lake Charles Refinery Selects S Zorb Technology", Conoco Phillips, News Room 19/06/03.

Gracias a la experiencia adquirida en las refinerías de Borger y Ferndale, los ingenieros de Conoco Phillips piensan reducir los costos de operación e la nueva unidad entre 10 y 25% de los costos anteriores.

La tecnología S Zorb puede recibir un fuerte impulso comercial por ser propiedad de una de las empresas procesadoras de petróleo más grandes del mundo que posee más de 56,000 empleados en la actualidad.

La aplicación con diesel será más económica si se emplea un lecho fijo en lugar de uno fluidizado, a este respecto, los ingenieros al frente de S Zorb ya están trabajando.

La tecnología de S Zorb SRT se encuentra protegida por la patente 6,544,410 otorgada el día 8 de abril de 2003.

4.2.4 Tecnología CdHDS¹¹¹

El proceso CD-HDS Diesel presenta otro enfoque para el tratamiento de cargas diesel, en el cual se continúa empleando hidrógeno para la eliminación del azufre en forma de ácido sulfhídrico pero se logra una mayor eficiencia debido a la severidad controlada del proceso. De esta manera, no se opera bajo condiciones inadecuadas que puedan resultar en la pérdida de calidad del producto.

En el proceso, se emplea una columna de destilación modificada, que posee una cama de catalizador de desulfurización en la zona de destilación reactiva, el catalizador contenido en esta sección es preparado como una estructura para destilación. Por encima de la zona catalítica se encuentra una zona de rectificación de estructuras de destilación inertes tales como empaques, platos de capuchas de maya o perforados. En la parte inferior de la zona catalítica se encuentra una sección de agotamiento, que de forma similar a la sección de rectificación se compone por material inerte de destilación.

La carga diesel que se ha de tratar en el proceso es alimentada por la línea 102 y el hidrógeno por la línea 101. Los compuestos orgánicos de azufre contenidos en el diesel, reaccionan bajo el mismo esquema que la hidrodesulfuración convencional, con el hidrógeno para producir ácido sulfhídrico, además, algunos compuestos hidrocarburos sufren las reacciones de hidrodeseintegración produciendo cierta cantidad de compuestos ligeros. Los domos de la columna constituidos por los materiales cuyo punto de ebullición no rebasa los 232°C como lo son los materiales ligeros y el ácido sulfhídrico, son conducidos a través de la línea 103 hacia un condensador parcial (condensador 20) donde el material condensable es condensado. Los productos parcialmente condensados son entonces enviados al acumulador/separador 30 en donde los vapores que incluyen el sulfhídrico los compuestos C4 y a los compuestos más ligeros que los C4 son retirados por la línea 110. Los compuestos restantes de la anterior separación salen del separador para ser en parte recirculados a la columna de

¹¹¹ Los datos técnicos para esta tecnología fueron obtenidos de: WILLIBRORD, A. "Process for the production of an ultra low sulfur". United States Patent # 6,416,659. E.U.A. 09/07/2002.

hidrodesulfuración a través de la línea 105 y en otra parte para ser retirados como producto a través de la línea 106. El diesel de los fondos sale por la línea 104.

Una de las bondades de este proceso radica en la multifuncionalidad de la columna reactiva, pues combina los efectos de un reactor de lecho empacado y de una unidad estabilizadora. Por ello, durante el proceso de hidrodesulfuración, se cuenta con un estabilizador en el que se produce la reacción química y se remueven los materiales más ligeros que los C5's.

Los fondos de la columna de destilación reactiva se encuentran por encima de los 232°C ya que son compuestos que presentan puntos de ebullición superiores a la citada temperatura. Estos fondos son alimentados a la columna de destilación fraccionada 200 que contiene estructuras de destilación estándar tales como empaques o platos para remover los compuestos más pesados como fondos a través de la línea 204. El material diesel es removido por los domos en la línea 203 y es enviado a un condensador parcial (220) en donde los materiales condensables son condensados. El producto del condensador es enviado al acumulador/separador 230 en donde el condensado es separado del vapor que se manda al venteo por la línea 210. El diesel líquido con punto de ebullición inferior a los 340°C y conteniendo muy pocas cantidades de azufre es removido por la línea 206, el diesel que se recircula a la columna 200 es conducido por la línea 205. Los fondos, que contienen la mayor parte de los compuestos de azufre no convertidos salen de la columna por la línea 204 para mezclarse con el Fuel Oil para su procesamiento posterior. Se selecciona un punto de corte entre 330 y 355 °C debido a que por temperaturas superiores a las citadas se propician reacciones de desintegración térmica que producen cantidades significativas de materiales indeseables. Una opción para obtener un corte con punto final a mayor temperatura podría ser la operación a vacío de la columna 200.

Debido a la naturaleza del proceso y a las condiciones de operación, se tienen ambas fases, líquido y vapor, dentro de la zona de reacción en la columna. Una considerable porción del vapor es hidrógeno mientras que la otra porción es vapor de

hidrocarburos del combustible diesel. Dentro de la zona de destilación reactiva existe un reflujó interno y uno externo que enfría los vapores de hidrocarburos ascendentes condensando una porción de estos dentro de la cama catalítica.

Se cree que el mecanismo que produce la efectividad del proceso es la condensación de una porción de los vapores en el sistema de reacción, que atrapa suficiente hidrógeno en el líquido condensado obteniendo un excelente contacto entre el hidrógeno y los compuestos azufrados en presencia del catalizador para lograr su hidrogenación.

El resultado de la operación del proceso en el modo de destilación catalítica es que se pueden emplear menores presiones parciales de hidrógeno en el sistema y por ende menos presión total. Como en cualquier otra destilación, existe un gradiente de temperatura a lo largo de la columna. La parte más baja de la columna contiene materiales de alto punto de ebullición y por ello se encuentra también a una mayor temperatura que la parte superior. La fracción ligera, que contiene los compuestos de azufre más fácilmente removibles, es sometida a temperaturas moderadas en los domos con lo que se obtiene una mayor selectividad que se refleja en menores tasas de hidrodésintegración o saturación de compuestos oleofinicos. La fracción más pesada es sometida a mayores temperaturas en los fondos de la columna para abrir los anillos de los compuestos azufrados y así hidrogenar el azufre.

El proceso es capaz de tratar cargas de fracciones diesel de diferentes naturalezas pero preferiblemente se deben alimentar cargas provenientes de unidades de destilación cuyos puntos de ebullición se encuentren entre 232 y 370 °C. Las cargas provenientes de procesos de desintegración también pueden ser procesadas pero debido a su naturaleza química requieren mayores volúmenes de hidrógeno.

La tasa de hidrógeno a la columna de destilación reactiva debe ser suficiente para mantener la reacción pero, a su vez, debe ser menor que la tasa de alimentación que provocaría el fenómeno de inundación dentro de la columna. La relación molar de

hidrógeno a azufre en la alimentación varía de acuerdo al tipo y la cantidad de compuestos azufrados así como a la cantidad de hidrógeno que se pretende consumir en reacciones laterales como la hidrodeseintegración y la saturación de dobles o triples enlaces. De acuerdo a datos obtenidos por la empresa, el consumo de hidrógeno para el proceso varía entre 300 y 3000 SCFB (pies cúbicos estándar por barril).

La columna reactiva en este proceso, produce resultados satisfactorios a bajas presiones totales tales como 20 bar. La presión parcial de hidrógeno en la columna puede variar entre 0.007 y 7 bar aunque el rango preferible es de 0.03 a 5.5 bar. La temperatura típica de domos varía entre 175 y 345 °C mientras que la temperatura de fondos varía de 260 a 455 °C.

Los catalizadores empleados para la reacción incluyen a los metales del grupo VIII como lo son: cobalto, níquel y paladio, solos o en combinación con otros metales tales como el tungsteno o el molibdeno soportados en alumina, sílica-alumina, titania-zirconia o algún otro soporte similar. Normalmente los metales se proveen como óxidos del metal soportados en extruidos o en esferas que no son del todo eficientes funcionando como estructuras de destilación.

El catalizador puede contener compuestos de los grupos V, VIB, VIII de la tabla periódica o mezclas de los mismos. El uso de la destilación reduce la desactivación propiciando con ello tiempos de operación mayores en comparación con las unidades convencionales de HDS. Los compuestos del grupo VIII poseen una mejor actividad. En el proceso que aquí estudiamos, se prefieren los catalizadores que combinan un metal del grupo VIII y uno del grupo VIB ya que sus características microscópicas favorecen la remoción de los compuestos de azufre.

Dentro de los catalizadores que mejor funcionan para este proceso se encuentran los de tipo cobalto-molibdeno, níquel-molibdeno y níquel-tungsteno. Los metales se encuentran generalmente como óxidos soportados en alguna base como alumina. Los metales se reducen al sulfuro durante su uso o antes del mismo por

exposición a corrientes de compuestos de azufre. El catalizador también puede catalizar las reacciones de hidrogenación de olefinas y poliolefinas.

Las propiedades de un catalizador típico de hidrodesulfuración se muestran en la siguiente tabla¹¹².

Manufactura	Criterion Catalyst Co.
Designación	C-448
Forma	Extrudado trilobular
Tamaño nominal	1.2 mm diámetro
Metal, p. %	Cobalto 2-5% Molibdeno 5-20%
Soporte	Alumina

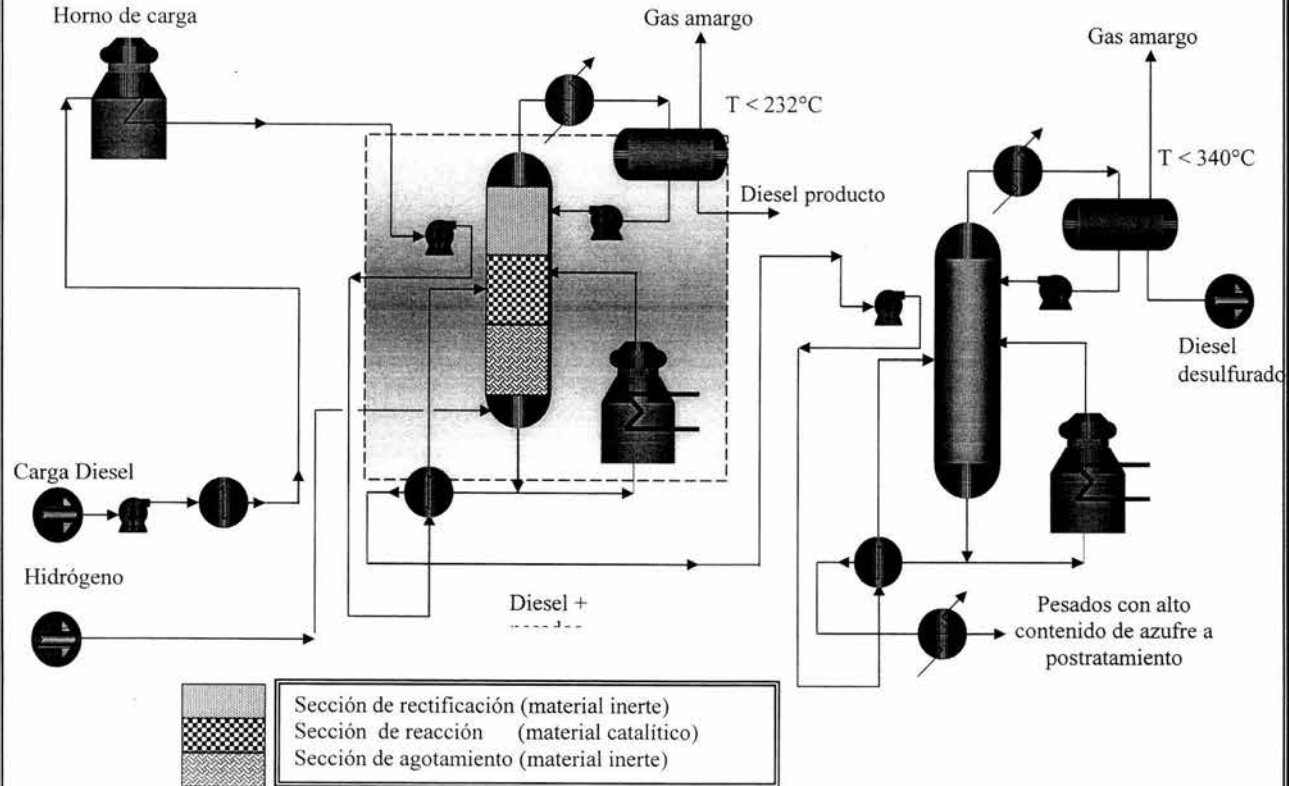
Uno de los aspectos importantes en esta tecnología es la estructura del catalizador ya que como se ha mencionado anteriormente; las estructuras trilobulares o las esféricas del catalizador resultan altamente ineficientes como estructuras de destilación¹¹³. Por las razones citadas anteriormente se debe preparar el catalizador con una estructura eficiente a la destilación.

La tecnología CD-HDS Diesel parece ser una buena manera de enfrentar las regulaciones actuales en contenido de azufre para el combustible diesel pues presenta demasiados aspectos atractivos desde el punto de vista técnico-económico.

¹¹² LAEN, Ed. "Reactive Distillation". Houbler Inc. E.U.A. 2004. Pág 316.

¹¹³ KERRY, Rock. "Producing Low Sulfur Gasoline Reliably". NPRA. 25/03/2003 San Antonio Texas (Conferencia llevada acabo en el hotel Marriot Rivercenter).

“ESQUEMA DE PROCESO” Tecnología CDHDS



4.2.4.1 Estado tecnológico y comercial

La tecnología CD HDS es propiedad de "Catalytic Distillation Technologies", una empresa producto de la unión tecnológica de *ABB Lummus Global* y *Chemical Research & Licensing*. Dicha empresa es la empresa líder en el manejo de tecnologías basadas en destilación reactiva, por ello, todas sus tecnologías cuentan con un respaldo de confianza y calidad.

De acuerdo a información proporcionada por ingenieros de ABB Lummus Global, la etapa de pruebas para el proceso con carga diesel ha sido superada satisfactoriamente y ya se encuentran operando de manera comercial algunas de sus unidades en refinerías de Exxon Mobil.

La tecnología CD HDS se encuentra protegida por la patente 6,413,412 otorgada el día 2 de julio de 2002.

4.2.5 Comparación tecnológica de “Tecnologías No Convencionales”

Mediante comparación, se puede conocer cual es la mejor tecnología para cumplir con los estándares de calidad y con la producción demandada del producto. Con la finalidad de realizar dicha comparación, en el presente capítulo se empleará la metodología de “Evaluación Horizontal-Vertical”.

A lo largo de la siguiente comparación técnica se analizarán las tecnologías ASR de Unipure, S Zorb de Conoco Phillips y CD HDS de CD Tech. La razón por la que se ha descartado la tecnología oxidativa de Sulphco es que está es muy similar a la ASR de Unipure y a que su estado comercial es incierto.

4.2.5.1 Parámetros, escalas y criterios de comparación

La comparación técnica se realizó a través del método de evaluación *horizontal-vertical*, por medio de cuadros comparativos entre las variables más importantes para cada proceso. Los cuadros de resultados de la evaluación técnica se presentan a continuación con el siguiente formato:

1. Concepto (renglones). Es la variable o parte del proceso a comparar y evaluar.
2. Proceso (columnas). Es el proceso químico que se está analizando, aquí aparecen las calificaciones para cada concepto.
3. Importancia o prioridad. Se listan los procesos empezando por el más importante, o bien se dará un número para señalar el concepto al que debe darse mayor atención en cada proceso, el más importante se marcará con el número 1 y así sucesivamente.
4. Escala (calificación al concepto). Es la escala de valores que se fija para evaluar el concepto. La escala se fija de acuerdo a la importancia del concepto dentro de cada proceso. La suma de las calificaciones otorgadas a los conceptos determinará cual será el mejor proceso. El mejor proceso será aquel que obtenga la mayor puntuación.

5. Criterio. Se trata de utilizar un criterio de Ingeniería de Procesos que implica observar todos los factores que intervienen y afectan a un proceso de obtención de un producto.

En los cuadros de la evaluación *horizontal-vertical* se explica brevemente la importancia de los conceptos para los procesos y con base en la calificación máxima total obtenida, se elige el proceso técnicamente más factible. A continuación se explica brevemente los conceptos básicos que intervienen directamente en los procesos.

Presión: Esta es una variable directa de proceso, pues para cada uno existen diferentes requerimientos de presión, es decir, una complejidad técnica diferente y una variación en los costos de los equipos. El costo de operación aumenta considerablemente cuando se trabaja con presiones altas en el proceso de producción. Por todo lo anterior, la presión es una variable importante para seleccionar el proceso.

Temperatura: Es una variable importante debido a que las reacciones de este proceso son primordialmente de tipo exotérmico.

Eficiencia: La eficiencia se refiere al porcentaje de azufre eliminado en el producto final indicando el grado de aprovechamiento de los recursos. Dependiendo de este porcentaje sabremos si el producto final necesita de un tratamiento posterior para remover los contaminantes que aún queden.

Flexibilidad del proceso: Es siempre una muy buena opción el contar con alternativas de producción realizando cambios mínimos en el proceso.

Tiempo de reacción: Los procesos que vamos a evaluar son continuos, es decir, la carga es alimentada constantemente y, por lo tanto, la obtención del efluente del reactor también es constante.

Fase (manejo de las cargas): Es preferible, para este tipo de procesos, el manejar la carga en estado líquido porque de esta manera se facilita la alimentación al reactor y los costos de alimentación disminuyen.

Disponibilidad: Es sumamente importante para cualquier proceso el contar con la materia prima a tiempo y en las cantidades adecuadas para poder cumplir con la producción calculada. Es importante también obtener las materias primas de lugares cercanos a la planta de producción para así disminuir los costos de transportación.

Tratamiento de la carga: Lo óptimo en este tipo de procesos es que la carga reciba el tratamiento más corto posible antes de entrar al reactor, y de preferencia que sea nulo.

Tratamiento de producto: Se refiere a la separación del producto final de los restos que pudieran quedar de materia prima. Para este tratamiento se requiere de equipos adicionales lo que eleva el costo del proceso y del producto.

Recuperación y recirculación de la materia prima: Es importante que, de existir recuperación de materia prima, se recicle para volverse a usar dentro del proceso, en este caso el hidrógeno representa el mejor ejemplo de dicho caso y es en base a este compuesto que se efectuará el análisis.

Cantidad total de equipos utilizados: El criterio a seguir en este punto es que a menor número de equipos y operaciones unitarias para obtener un producto dentro de un proceso, es mejor el proceso, ya que los costos disminuyen.

Seguridad: Se refiere al riesgo de sufrir accidentes que existen dentro de la producción del producto. Existen muchos factores que aumentan el riesgo de accidentes en la planta; algunos ejemplos son: las altas presiones y temperaturas de operación, la flamabilidad y toxicidad de materias primas y productos, entre otros.

4.2.6 Evaluación tecnológica

A continuación se presenta la evaluación tecnológica de los procesos no convencionales de una manera idéntica a la evaluación que se llevó a cabo con las tecnologías convencionales.

4.2.6.1. Datos técnicos del reactor

Concepto	ASR	S Zorb	CD HDS
Presión (bar)	1-5	1-20	1-3
Temperatura (°C)	100	100-180	220
Reducción de azufre	Hasta 5 ppm	Hasta 15 ppm	Menos de 30ppm
Fase (manejo de materia Prima)	líq.	líq. o gas	gas - líq.
Tiempo de reacción	continuo	continuo	continuo
Tipo de Reactor	Reactor Continuo agitado	Lecho fijo o fluidizado	Columna Reactiva

4.2.6.2. Evaluación técnica (Horizontal-Vertical) para la materia prima

Materia Prima	ASR	S Zorb	CDHDS	Prioridad	Escala	Criterio
Acondicionamiento	10	10	10	1	0-10	menor tratamiento para entrar al reactor
Fase	8	8	6	2	0-8	debe ser igual a como entra al proceso
Disponibilidad	10	10	10	3	0-10	disponer siempre de la cantidad suficiente
Recuperación	5	5	3	4	0-5	recuperar el sobrante de la reacción
Puntos totales	33	33	29			

En este punto se evalúa la facilidad del proceso para procesar la materia prima y se determina cual es el que realiza esta tarea de la manera más satisfactoria. El puntaje total que obtienen las tecnologías es una medida del desempeño que poseen en este concepto, la que obtiene el mejor puntaje se considera la mejor en este campo.

De acuerdo a la tabla 2.6.2 el proceso que requiere menor acondicionamiento para la materia prima es el proceso Topsoe pues es el que califica con la mayor puntuación.

4.2.6.3. Evaluación técnica (Horizontal-Vertical) para los catalizadores

Materia Prima	ASR	S Zorb	CD HDS	Prioridad	Escala	Criterio
Disponibilidad	10	8	9	1	0-10	disponer siempre de la cantidad suficiente
Recuperación	7	6	6	2	0-7	recuperar el sobrante de la reacción
Acondicionamiento	3	4	3	3	0-5	menor tratamiento para entra al reactor
Regeneración	3	2	2	4	0-3	volver a ser usado
Fase	1	0	0	5	0-1	debe ser igual a como entra al proceso
Puntos totales	24	20	20			

De manera análoga a la evaluación para el manejo de materia prima, en este punto se evalúan las características de los catalizadores que emplea cada proceso y la manera en que lo hacen para determinar cual tecnología posee mejores características con

respecto a su catalizador. El puntaje total que obtienen las tecnologías es una medida del desempeño que poseen en este concepto, la que obtiene el mejor puntaje se considera la mejor en este campo.

De acuerdo a la tabla 2.6.3 el proceso Topsoe es el que posee mejores características en cuanto al catalizador que emplea. La amplia disponibilidad de su catalizador influye sustancialmente en este ramo.

4.2.6.4. Evaluación Técnica (Horizontal-Vertical)

Concepto	ASR	S Zorb	CDHDS	Prioridad	Escala	Criterio
Presión	10	7	10	1	0-10	Menor presión en el Reactor
Temperatura	9	9	7	2	0-9	Menor temperatura en el reactor
Eficiencia	8	6	6	3	0-8	Mayor eficiencia de Reacción
Flexibilidad	6	7	5	4	0-7	Cambiar la producción con modificaciones mínimas
Tiempo de reacción	7	7	6	5	0-7	Menor tiempo de reacción
Fase	5	4	4	6	0-5	Líquido(5), Gas(3), Sólido(1)
Disponibilidad (materia prima)	5	5	5 ¹¹⁴	7	0-5	Disponer de la cantidad suficiente
Catalizador	3	3	4	8	0-4	Menor uso de catalizador
Tratamiento (materia prima)	4	4	4	9	0-4	Menor tratamiento
Tratamiento (producto)	3	4	4	10	0-4	Facilidad de purificación
Recuperación (materia prima)	2	2	1	11	0-3	Facilidad de recuperación y recirculación
Equipos totales utilizados	1	2	3	12	0-3	Menor cantidad de equipos totales
Seguridad del proceso	2	2	1	13	0-2	Menor riesgo de accidentes
Toxicología (materia prima)	2	2	2	14	0-2	Uso de materia primas no tóxicas
Puntos totales	67	64	57			

4.2.7 Selección técnica del proceso

La finalidad del comparativo que hemos realizado es saber cual es la tecnología más atractiva desde el punto de vista técnico. Como consecuencia de los bajos costos que presentan estas tecnologías, no se toman en cuenta para esta decisión los aspectos económicos, además, las tecnologías escogidas en este comparativo ya se encuentran en etapa comercial desarrollada por lo que este aspecto tampoco influirá en la decisión de cual es la mejor tecnología.

¹¹⁴ La materia prima para todos los procesos proviene del proceso de refinación.

Debe señalarse que todas estas tecnologías cumplen con los estándares futuros de calidad de diesel y que por ende pueden ser empleadas para enfrentar los retos de calidad que traerán consigo los próximos años de refinación.

Presión: El proceso ASR fue el que obtuvo la mejor puntuación en esta variable. Calificando más alto a una presión prácticamente atmosférica en el reactor para llevar a cabo la desulfuración.

Temperatura: los mejores procesos en este ramo fueron el proceso ASR y el S Zorb, ya que son los dos procesos que presentan temperaturas bajas de operación.

Eficiencia: Dentro de los procesos analizados los que mejor cumplen con las especificaciones son el proceso ASR y el proceso S Zorb siendo sin duda, el proceso ASR el que mejor cumple con los estándares.

Flexibilidad del proceso: El proceso S Zorb es el más flexible debido a que es un proceso secuencial y que puede aumentar la capacidad de procesamiento al aumentar el gradiente de presión a la entrada del reactor de lecho fijo y acelerar los ciclos de uso y regeneración de las camas catalíticas.

Fase (manejo de la materia prima): En este punto el proceso ASR es el que presenta las mejores características pues lleva a cabo la reacción de desulfuración en fase prácticamente homogénea.

Disponibilidad: Todos los procesos evaluados para la obtención de Diesel ultra desulfurado parten de destilados intermedios. El catalizador para el proceso ASR es el más fácil de conseguir pues no requiere manufactura especializada (es una mezcla de oxidantes con ácido), los catalizadores para los procesos S Zorb y CDHDS son más

complejos y resultan menos disponibles pues sólo son distribuidos por las empresas que tienen licencia para ello.

Tratamiento del producto: Debido a las características del proceso el producto obtenido por el proceso CD HDS es el que requiere menor tratamiento posterior, pero el proceso S ZOrb cumple también satisfactoriamente con las especificaciones de producto.

Recuperación y reuso de la materia prima: Todos los procesos presentan recirculación de la mezcla reaccionante.

Cantidad total de equipos utilizados: El proceso que califica mejor en este ramo es el proceso CD HDS ya que es el que posee la menor cantidad de equipos.

Conclusión:

A partir de la evaluación horizontal-vertical realizada, podemos elegir como mejor proceso al ASR. Aún cuando no existe una ventaja marcada sobre los otros dos procesos, es el que en conjunto presenta las mejores características tecnológicas y es el que calificó con mayor puntuación en la evaluación matricial.

Es importante señalar que los procesos S Zorb y CD HDS también son procesos muy competitivos aunque no hayan sido seleccionados debido a que presentan condiciones más severas en la operación y menos flexibilidad al escalamiento.

CONCLUSIONES

PRIMERA. El diesel, debido a su naturaleza y aún a las especificaciones actuales de calidad, es una sustancia que ocasiona contaminación atmosférica al ser empleada como combustible aún cuando el sistema de combustión en donde se emplee cuente con sistemas de reducción de emisiones.

SEGUNDA. Los compuestos contenidos en el combustible diesel que causan mayor contaminación atmosférica son los compuestos orgánicos de azufre ya que producen de manera directa óxidos de azufre (mismos que envenenan los sistemas catalíticos) y de manera indirecta óxidos de nitrógeno y lluvia ácida.

TERCERA. Petróleos Mexicanos tendrá que adaptarse rápidamente a los nuevos estándares de calidad de combustibles para mejorar la calidad del aire en las ciudades de la república y evitar presiones externas de carácter político, económico y comercial. La causa para esta celeridad es que las empresas internacionales ya cuentan en la actualidad con tecnologías novedosas y económicas para la obtención de los estándares de calidad más rigurosos.

CUARTA. Como consecuencia de mantener el *Statu Quo* en la cantidad de compuestos azufrados del diesel (hasta 500 ppm de azufre) por demasiado tiempo, con su consecuente impacto ambiental, es necesario un cambio radical en la cantidad permisible de compuestos azufrados. La cantidad propuesta es menos de 30 ppm de azufre.

QUINTA. La calidad del diesel en algunos países de la Unión Europea (menos de 10 ppm de azufre) no sólo se debe al empleo de tecnologías novedosas sino también a la alta calidad del crudo que procesan pues es de tipo ligero y con muy bajo contenido de azufre.

SEXTA. En México se requieren nuevas leyes y normas oficiales que sitúen la calidad de nuestros productos en estándares internacionales y que se actualicen de

manera continua para no permitir el rezago de nuestra industria, no sólo en la industria petrolera sino en todos los campos del desarrollo.

SÉPTIMA. Los nuevos estándares de calidad incrementan el precio de los combustibles pero mejoran la calidad de vida de las personas y renuevan la esperanza de detener la debacle ecológica que ya hemos iniciado y cuyos efectos son cada vez más evidentes.

OCTAVA. En México se requieren: una mayor integración económica y reformas hacendarias que proporcionen recursos a PEMEX para desarrollar sus propias tecnologías. Un programa de estímulos fiscales como el que se posee en Inglaterra sería sumamente benéfico.

NOVENA. Pese al incremento de costos en el combustible diesel, su demanda se ha incrementado a una tasa de 2% anual. Lo cual indica que este combustible tendrá en el futuro un mercado mayor al actual y que se requerirá una nueva adaptación tecnológica para cubrir dicho mercado.

DÉCIMA. Las tecnologías de desulfuración basadas en hidrógeno (hidrodesulfuración) son excelentes para el tratamiento de cargas con alto contenido de azufre pero no para producir diesel ultradesulfurado pues las condiciones para esto son severas y degradan el producto.

DECIMOPRIMERA. Las tecnologías basadas en biocatalizadores resultan atractivas desde el punto de vista técnico y de operación, sin embargo, sus aspectos económicos en la actualidad no son atractivos.

DECIMOSEGUNDA. Las tecnologías Topsoe, Syn Sat y MHUG pueden ser adaptaciones de los procesos de HDS convencional, mientras que las tecnologías ASR, Sulphco, S Zorb y CDHDS necesitan ser construidas desde el inicio de acuerdo a su

diseño. Además estas últimas tecnologías pueden ser acopladas a las primeras para conseguir mejores resultados en la desulfuración.

DECIMOTERCERA. Las tecnologías basadas en oxidación o adsorción son mejores para el tratamiento de desulfuración profunda que las de hidrodesulfuración. Su desventaja es el tratamiento de cargas con alto contenido de azufre.

DECIMOCUARTA. Las desventajas de las tecnologías no convencionales son las ventajas de las convencionales, lo cual indica que la mejor forma de producir diesel ultradesulfurado (>30 ppm) es acoplar ambas tecnologías.

DECIMOQUINTA. La tecnología ASR de Unipure Corp. presenta el esquema más atractivo desde el punto de vista técnico y económico pues no requiere de hidrógeno ni de altas presiones o equipos complejos.

DECIMOSEXTA. La propuesta de esta tesis es un acoplamiento de la tecnología MHUG con la tecnología ASR de Unipure Corp. para producir diesel ultradesulfurado a partir de diesel con alto contenido de azufre. Se propone que el tratamiento con la tecnología ASR sea en los centros de distribución (esto es posible debido a la flexibilidad del proceso) para evitar la sobrecontaminación en la red de distribución.

Para el empleo de la tecnología MHUG se propone modificar los sistemas actuales de hidrodesulfuración de destilados intermedios.

La razón por la que estas dos tecnologías son propuestas es su alto desempeño respaldado por la evaluación técnica realizada en el capítulo cuarto y por datos económicos que nos muestran su factibilidad y correcto funcionamiento.

Bibliografía

I. Doctrina

1. ASTETE, Sabina. "Das Klima des 21. Jahrhunderts". 1ra edición. Geo. Alemania. 2004.
2. BRADY, Robert N. "Modern Diesel Technology". Prentice Hall. USA. 1995.
3. CLIFFORD. Carnicom. E. "Globales Wärmen & Aerosole". Deuchbuch. Alemania. 2004.
4. EWING, David. "Technological Change and Management". Harvard University Press. 3ra Edición. E.U.A. 1986.
5. FREDERICK, Betz. "Managing Technological Innovation : Competitive Advantage from Change". COPCIDED. E.U.A. 2001.
6. GALVIN, Jan. "Evaluating, Selecting, and Using Appropriate Assistive Technology". Aspen. E.U.A. 1996.
7. GOODSTEIN, Leonard. "Applied Strategic Planning". McGraw-Hill. E.U.A 1992.
8. LAEN, Ed. "Reactive Distillation". Houbler Inc. E.U.A. 2004.
9. MAYER, Donald. "Effects of 10 ppm Sulfur Standard for Gasoline and Diesel Fuel on CO₂ Emissions of the EU Refining Sector". MathPro Inc. E.U.A. 2000.
10. MEREDITH, Jack R. "Administración de Operaciones". 2da Edición. Limusa Wiley. México. 2002.

11. MOULTON, S. Davis. "Diesel Fuel Quality and Effects of Fuel Additives". Transportation Research Board. U.S.A. 1984.
12. PHILIP, Bromiley. "The Behavioral Foundations of Strategic Management". Editado por: University of Minnesota. E.U.A. 2004.
13. SMITH, Treybal. "Economic Science". Daubra. Inglaterra. 2000.
14. STREITWIESER, Andrew. "Química Orgánica". Interamericana. México. 1979.
15. TOMLINSON C. "Our Common Future". Oxford Paperbacks. Inglaterra. 1987.
16. TOPSOE, H. "Hydrotreating Catalysis". Springer. Alemania. 1996.
17. TRAVIS, Curits C. "Carcinogen Risk Assessment". Segunda Edición. Plenum Pub Corp. U.S.A. 1988.
18. WALBERT, Peter. "The Strategic Management of Intellectual Capital and Organizational Knowledge". Oxford University Press. E.U.A. 2004.

II. Revistas

1. ALKIL, S. "Development and Progress of China's Technology to Produce Clean Fuel Petroleum". Science and Technology. Diciembre de 2003. E.U.A. . 2003.
2. BABICH, I.V. "Science and Technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review". FUEL. Vol .82. EUA. 2003.
3. BHARVANI, R. "Revamp your hydrotreater for deep desulphurisation". Hydrocarbon Processing. Febrero de 2002. E.U.A. 2002.

4. BJORKLUND, B. "Implication of producing ultra low sulphur diesel". PTQ. Dic. 2000, E.U.A. 2000.
5. BRADLEY, Ian "Cleaner Cars and Cleaner Fuels for the 21st Century". National News. EPA. EUA. 12/21/99.
6. BROWN, W. "Europe's Diesel Vehicle Market Healthy, Growing". The Washington Post 21/03/04.
7. CAIRNCROSS, F. "The death of Distance". Harvard Business School Press, E.U.A. 1997.
8. CHINDEMI, M. "Diesel, sempre diesel, fortissimamente diesel". Eni Technologie. Italia. 2003.
9. DEMIRBRAS, Ayhan. "Coal Desulfurization via Different Methods". Energy Sources. Vol. 26 No. 6. E.U.A. 2004.
10. FERMER, S "Qualità dei prodotti, la qualità futura de benzina e gasolio". Pubblicación de: Unione Petrolifera. Italia. 20/04/2003.
11. FICK, Elizabeth. "New Trends in Fuels Today". The Washinton Post. 16/02/2003.
12. GERTZ, Albert. "Analysts See Higher Premiums for Low Sulfur Fuels in Med Versus New". Octane Week 18/12/2000. E.U.A 2000.
13. HAAN, Peter. "Luftschadstoff Emissionen des Stransserverkhers 1950-2020". Schriften Reihe Umwelt. Vol. 225. Alemania. 2000.
14. HAMILTON, "Improving middle distillates via Syn-Technology", Hydrocarbon Engineering, Octubre 1997. E.U.A. 1997.

15. HAMRIM, Morooka S. Chemical Engineering Science, Vol. 32. E.U.A. 1977.
16. HEIMLER, Steve. "Technology Forcing Lev II Standards Require Fuel Formulation Changes as Enabler". Daimler Chrysler. E.U.A. 2004.
17. HENKEL, A. "New Diesel Price Hike Threatens Mexican Fleet". Food Market Exchange 22/07/01. E.U.A. 2001.
18. HERMLEY, W. "Survey the World Economy". The Economist. Vol. 344. No. 8035.
19. HOOPER, Ann. "Do Heavy Oil Upgrades Make Sense for Small Refineries?". Process Technology Update de World Refining, Vol. 12. E.U.A 2000.
20. Hopkins, L., "Conoco Phillips' Lake Charles Refinery Selects S Zorb Technology", Conoco Phillips, News Room 19/06/03.
21. KLAUS, Peter. "Atmospheric Pollution". Scientific Hall. E.U.A. 2004.
22. KRÜGER. Kristin. "The Unusual Midwinter Warming in the Southern Hemisphere Stratosphere 2002: a Comparison to Northern Hemisphere Phenomena". Journal of the Atmospheric Sciences. Volumen especial del Calentamiento en la Antártica y el Hoyo en la Capa de Ozono, 2002.
23. LAWLER D. "Update hydrotreaters to process "green diesel"". Hydrocarbon Processing, Noviembre 2001. E.U.A. 2001.
24. LEE. C. "Comparison of clean diesel production technologies". PTQ. Dic. 2000, E.U.A. 2000.

25. LIOTTA, Frank. "Production of Ultra-Low Sulfur Fuels by Hydroperoxide Oxidation". Newtown Square P.A. News. E.U.A. 2003.
26. MARSHAL, John. "Estudio Financiero de los Energéticos en México". Sanders Consultores. México. 2001.
27. MAYO S., E. "Process ultra-low sulfur diesel". Hydrocarbon Processing. Febrero de 2001. E.U.A. 2001.
28. MERCER, Mike. "New Technology For Lowering Sulfur Content Of Diesel Fuel". Diesel Progress North American Edition. E.U.A. 2001.
29. PENTAWAMA P. "Effect of PM10 pollution in Bangkok on children with and without asthma". Pediatr Pulmonol. Vol. 37. Marzo. Tailandia. 2004.
30. PERIN, Monica. "Local firms ready new plant to exhibit fuel processing method". Houston Business Journal. 21 de marzo 2003. E.U.A. 2003.
31. RODNEY, Pitt. "U.K. Weighs More Tax Cuts to Spark Sales of Ultra Low Sulfur Gasoline". Octane Week 4/12/2000. E.U.A. 2000.
32. SCHARZ, P. "Aktualisierung der Emissions und Verkehrsgrundlangen". BUWAL. No 255. Austria. 2000.
33. SUSU, Alfred. "Mathematical Modelling of fixed bed adsorption of aromatics and sulphur compounds in kerosene deodorisation". Chemical Engineering and Processing. Vol. 39. E.U.A. 1999.
34. Van PAASEN, "Sulphur Reductions in Vehicle Engine Fuels to 30/10 ppm Refining and Product distribution aspects". Mistry of Economic Affairs of the Netherlands. Holanda. 2000.

35. VENNERS, S. F. "EU environmental Laws impact fuel's requirements". Hydrocarbon Processing. Vol. 79. No. 5. E.U.A. 2000.
36. WILLBERT, Kenet. "Diesel Overtakes Gasoline Markets". The New York Times 10/09/2002.
37. YOSHIYASU, Arakawa "OGJ Crack Spread". Oil & Gas Journal. 01/1998. E.U.A. 1998.
38. ZDRAZIL, M. "Hidrodesulfuration" Applied Catalyst. 4:107. E.U.A. 1982.
39. "Assuring the Adequacy and Affordability of Cleaner Fuels". National Petroleum Council, U.S. Petroleum Refining. E.U.A 2000.
40. "Balance Nacional de Hidrocarburos". INEGI. México. 2000.
41. "Boletín EU-0396", European Eergy Research Institute, 14/12/2003.
42. "Control of Air Pollution from New Motor Vehicles: Heavy-Duty Engine and Vehicle Standards and Highway Diesel Fuel Sulfur Control Requirements, Regulatory Impact Analysis". EPA. E.U.A. 2000.
43. "Diesel Fuel Quality Survey, Paramins". Worlwide 1998, Pemex Refinación, promedio de 1999.
44. "Enciclopedia Ilustrada Cumbre". Tomo V. Editorial Cumbre, S.A. México. 1990.
45. "Energy Information Administration". Petroleum Marketing. Junio de 2000. E.U.A. 2000.

46. "Mexican Fuel Quality". Shell Global Solutions Report on "World Fuel Standards". E.U.A. 2002.
47. "National Petroleum News", Mayo de 2001.
48. "Oil & Gas Science and Technology Revue de l'Institut Français du Pétrole". Volumen 58, No. 04. Francia. 2003.
49. "Regulatory Impact Analysis: Heavy-Duty Engine and Vehicle Standards and Highway Diesel Fuel Sulfur Control Requirements". EPA420-R-00-026. E.U.A. 2000.
50. "Reporte Anual de Ventas 1999", PEMEX Refinación. México 1999.
51. "Winter diesel fuel quality survey". Worldwide 1998. E.U.A. 1998.

III. Patentes

1. ALKIS, S. "Process for Removing Low amounts of organic sulfur from hydrocarbon fuels". United States Patent. # 6,406,616. E.U.A. 18/05/2002.
2. ANGEVINE, Philip. "Process for removing sulfur from a hydrocarbon feed". United States Patent. # 6,676,829. E.U.A. 19/06/2001.
3. CHOI, Kyung. "Method for manufacturing cleaner fuels". United States Patent. # 6,248,230. E.U.A. 19/06/2001.
4. GISLASON, F. "Desulfurization with improved sorbent regeneration". United States Patent # 6,544,410. E.U.A. 08/04/2003.
5. WILLIBRORD, A. "Process for the production of an ultra low sulfur". United States Patent # 6,416,659. E.U.A. 09/07/2002.

6. YEN, S. "Oxidative Desulfurization of Fossil fuels with ultrasound". United States Patent # 6,402,939. E.U.A. 11/05/2002.

IV. Normatividad

1. "Chinese light diesel fuel specification GB 252-1994".
2. "Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change". Artículo 3ro.
3. Norma Oficial Mexicana NOM-085-ECOL-1994.
4. US EPA Clean Air Act Tier 2. E.U.A. 1999.
5. YANSHENG, Q. "Feature of Chinese Vehicular Fuels". Research Institute of Petroleum Processing. Doc.100083. China. 2001.

V. Artículos de Conferencias

1. "European Engine Manufacturers Asociation". Conferencia llevada acabo en Viena el día 13/12/2003.
2. FAVELA, Rodrigo. "Pemex Perspective on Fuel Quality Improvement". Hart Wold Fuels Conference 14/08/2001.
3. FORD, Douglas. "Dealing with Oxidative Proceses". Conferencia Informativa, Houston Texas 16/03/04.

4. GAO, Xiao-Dong. "A low cost solution for low sulfur and low aromatic diesel". Aiche 2003 Spring National Meeting.
5. KERRY, Rock. "Producing Low Sulfur Gasoline Reliably". NPRA Annual Meeting. 25/03/2003 San Antonio Texas (Conferencia llevada acabo en el hotel Marriot Rivercenter).
6. LEE, Grannis. "Refining Solutions for ULSD: The Chemicals-Grade Fuels of Today". NPRA Annual Meeting. 25/03/2003 San Antonio Texas (Conferencia llevada acabo en el hotel Marriot Rivercenter).
7. LEVY, Robert. "UniPure's ASR-2 Diesel Desulfurization Process: A Novel, Cost-effective Process for Ultra-Low Sulfur Diesel". NPRA 2001 Annual Meeting 18/20/01. New Orleans. E.U.A 2001.
8. TUCKER, Cyndi. "Production of Ultra Low Sulfur Fuels". NPRA Annual Meeting. 26/03/2003 San Antonio Texas (Conferencia llevada acabo en el hotel Marriot Rivercenter).

VI. Consultas de Internet

1. "Axens" www.axens.net/hydrotreatment/sulfur_reduction_in_diesel.htm
2. "CB&I Teams With Unipure To Market ASR Fuels Desulfurization Process" <http://www.shareholder.com/cbi/news/20030606-110940.cfm>
3. "Chinese National Committe for world petroleum congress" <http://www.wpcchina.org/petroleum/lightfoilnew.htm>
4. "Companies To Commercialize Fuel Desulfurization Process" http://www.chemicalprocessing.com/Web_First/cp.nsf/ArticleID/CBOH-5PWSQ7/

5. "Developing Technologies and ultrasulfur alternatives" <http://www.eia.doe.gov/oiaf/servicerpt/ulsd/uls.html>
6. "Diesel desulfurization Technologies" www.osti.gov/fcvt/deer2001/leister.pdf
7. "Documento 080499AU" de "California Air Resources Board" www.arb.ca.gov/fuels/gasoline/carfq3/mtqs/080499au.pdf
8. "El Origen y Composición del Petróleo". http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/39/html/SEC_8.html
9. "Environmental decision Making, Science, and Technology" <http://telstar.ote.cmu.edu/environ/m3/s1/06techresp.shtml>
10. "Epa Chooses to Believe Technology Vendors, Ignore Api in Diesel Desulfurization Debate " http://articles.findarticles.com/p/articles/mi_m0CYH/is_11_4/ai_69709827
11. "How Phillips S ZORB Sulfur Removal Technology Quickly Came to Life" www.fluor.com/p4/default.asp?action=display&id=53
12. "How To Select and Evaluate Technology" http://www.1000ventures.com/technology_transfer/tech_evaluate_select_byunido.html
13. "Hydrogenation Technology For Producing Clean Diesel Fuel" www.ripp-sinopec.com/english/index07-new-no3-1-2.htm
14. "Managing Innovation: Integrating Technological, Market and Organizational Change" http://www.pdma.org/bookstore/books/mii_review.html
15. "Noticias de Unipure Corp" <http://www.unipurecorp.com/news.html>

16. "Oil Job News" <http://www.oiljoblink.com/00newsroom20/n05.html>
17. "Página de Topsoe" <http://www.haldortopsoe.com/site.nsf/all/KVOO-5NNE63?OpenDocument>
18. "Partnership For African Environmental Sustainability". <http://www.paes.org/Susdev.htm>
19. "S Zorb SRT" www.coptechnologiesolutions.com/sulfur_removal/szorb/
20. "Transition to Ultra-Low-Sulfur Diesel Fuel: Effects on Prices and Supply" <http://www.eia.doe.gov/oiaf/servicrpt/ulsd/chapter3.html>
21. "Una alternativa frente a la Gasolina" http://lectura.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/39/html/SEC_7.html
22. "Unipure Corporation" www.unipurecorp.com
23. "UniPure Demonstration Unit Successfully Demonstrates Breakthrough Desulfurization Technology" <http://www.forrelease.com/D20030723/daw039.P2.07232003131356.26065.html>