



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO Y EVALUACIÓN DEL AZUFRE EN RELACIÓN
AL PROYECTO DE CALIDAD DE COMBUSTIBLES
AUTOMOTRICES, AL DISMINUIR LA CANTIDAD DE
AZUFRE DE LA GASOLINA Y EL DIESEL EN MÉXICO**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERÍA

SISTEMAS-CALIDAD

P R E S E N T A:

I.Q. ALCÁNTAR GONZÁLEZ FABIOLA SELENE

TUTOR

DR. M. JAVIER CRUZ GÓMEZ

2009





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

Presidente..... Dr. Alfonso Durán Moreno

Secretario.....Dra. Ma. De los Ángeles Olvera Treviño

Vocal.....M. en I. Francisco Jerónimo Nieto Colín

1er. Suplente..... M. en I. Sergio Padilla Olvera

2do. Suplente.....Dr. Modesto Javier Cruz Gómez

Sitio en donde se desarrolló el tema:
Laboratorio 212. Conjunto E. Facultad de Química,
UNAM.

Asesor del tema:

Dr. M. Javier Cruz Gómez

AGRADECIMIENTOS

A mis padres que en todo momento me han apoyado para que me siga superando y por respetar mis decisiones.

A mi hermana Irazema por compartir tantos momentos juntas, tanto difíciles como felices, gracias por darme la oportunidad de vivir contigo.

A mi hermano Iván por ser el niño rebelde de mi familia al que le gusta tanto discutir conmigo.

A mi sobrina Mayte que es mi sobrina consentida, porque me ha permitido compartir momentos felices en mi vida.

A mi novio Sergio por estar tan cerca de mi durante la realización de este proyecto y por que siempre estuvo ahí cuando más lo necesitaba para regañarme, escucharme o ayudarme en lo que podía, TQM.

A mi asesor el Dr. M. Javier Cruz Gómez por el apoyo, comentarios y sugerencias recibidas para realizar este trabajo de tesis.

A los miembros de mi jurado Dr. Alfonso Durán Moreno, Dra. Ma. de los Ángeles Olvera Treviño, M. en I. Francisco Jerónimo Nieto Colín, M. en I. Sergio Padilla Olvera y Dr. Modesto Javier Cruz Gómez por sus comentarios que permitieron enriquecer el trabajo que realice y por su tiempo para revisar mi tesis ya que permitieron que me pudiera titular a tiempo.

Al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico recibido durante mis estudios de maestría.

A mis amigos de toda la vida que aprecio mucho Ricardo Cruz, Ricardo Trejo, Itzel Mejía, Nancy Castillo, Jesús Rodríguez, Cintia González, Soraya Almazán, Angélica Chicas y Sandra Estrada.

A mis compañeros del laboratorio 212, Néstor, Alma, Claudia, Olga, Manolo, Armando, Nacho, Orlando Pacheco, Maribel, Israel, por hacerme pasar el tiempo de manera más amena.

ÍNDICE

	<i>RESUMEN</i>	9
	<i>ABSTRACT</i>	10
CAPÍTULO 1	<i>INTRODUCCIÓN</i>	11
1.1	Objetivo general	12
1.2	Objetivos particulares	12
1.3	Hipótesis	12
CAPÍTULO 2	<i>MARCO TEÓRICO</i>	13
2.1	Óxidos de azufre	13
2.1.1	Reacciones de óxidos de azufre en la atmósfera	13
2.1.2	Lluvia ácida	14
2.1.3	Fuentes emisoras de óxido de azufre	15
2.1.4	Efectos de óxidos de azufre en la salud y el ambiente	16
2.2	Petróleo crudo	16
2.2.1	Proceso de refinación del petróleo	17
2.2.2	Proceso de recuperación de azufre Claus	19
2.3	Combustibles	22
2.3.1	Calidad de combustibles líquidos	22
2.3.2	Calidad de gasolina y diesel en México	22
2.3.3	Calidad de combustibles en el mundo	25
2.4	Proyecto de calidad de combustibles	27
2.5	Normatividad	32
2.5.1	NOM-022-SSA-1993	33
2.5.2	NOM-086-ECOL-1994	33
2.5.3	NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005	34
2.5.4	NOM-EM-148-SEMARNAT-2006	35
2.5.5	NOM-148-SEMARNAT-2006	36
CAPÍTULO 3	<i>METODOLOGÍA</i>	38
3.1	Desarrollo de la metodología	38
3.2	Metodologías analíticas	40
3.3	Análisis de resultados	41
CAPÍTULO 4	<i>RESULTADOS</i>	42
4.1	Balance de Materia de Azufre	42
4.1.1	Cadereyta	42
4.1.2	Madero	46
4.1.3	Minatitlán	50
4.1.4	Salamanca	52
4.1.5	Salina Cruz	56
4.1.6	Tula	60
4.2	Análisis de Resultados	67
4.2.1	Producción y costo del azufre	71
4.2.2	Alternativas de almacenamiento	72
4.2.3	Usos del azufre	75
	<i>CONCLUSIONES</i>	76
	<i>REFERENCIAS</i>	77

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1	Principales fuentes emisoras de SO _x debidas al proceso de combustión	15
-----------	--	----

Tabla 2.2	Efectos de los óxidos de azufre	16
Tabla 2.3	Rendimientos de la unidad de recuperación de azufre	20
Tabla 2.4	Contenido de azufre en ppm en la gasolina y diesel en el 2003	22
Tabla 2.5	Concentración promedio/máximo en ppm en peso de azufre de gasolinas en México en el 2005	23
Tabla 2.6	Comparación de Pemex Diesel con estándares internacionales en el 2004	23
Tabla 2.7	Infraestructura de Pemex para producir y distribuir los combustibles	24
Tabla 2.8	Regulación del contenido de azufre para gasolinas y diesel	25
Tabla 2.9	Beneficios en la salud por la introducción de combustibles UBA y nuevas tecnologías vehiculares para 2006-2030	31
Tabla 2.10	Mortalidad por la introducción de combustibles UBA y nuevas tecnologías vehiculares	32
Tabla 2.11	Especificaciones generales de las gasolinas	34
Tabla 2.12	Especificaciones del diesel	35
Tabla 2.13	Normas que regulan las emisiones de SO ₂ así como las regulaciones de los combustibles para reducir las emisiones de fuentes fijas y móviles	37
Tabla 3.1	Fecha en que las refinerías deben cumplir con un 90%de recuperación de azufre	38
Tabla 4.1	Producción y cantidad de azufre en las corrientes de entrada en la refinería Ing. Héctor R. Lara Sosa	42
Tabla 4.2	Producción y cantidad de azufre en los productos que se producen en la refinería Ing. Héctor R. Lara Sosa	42
Tabla 4.3	Capacidad de las plantas de recuperación de azufre en la refinería de Cadereyta	43
Tabla 4.4	Cantidad y porcentaje de azufre recuperado en la refinería Ing. Héctor R. Lara Sosa	44
Tabla 4.5	Cantidad de azufre enviada a quemadores y a la atmósfera en la refinería Ing. Héctor R. Lara Sosa	44
Tabla 4.6	Producción y cantidad de azufre en las corrientes de entrada en la refinería Francisco I. Madero del 2008	46
Tabla 4.7	Producción y cantidad de azufre en los productos que se producen en la refinería Francisco I. Madero del 2008	46
Tabla 4.8	Cantidad y porcentaje de azufre recuperado en la refinería Francisco I. Madero en el 2008	47
Tabla 4.9	Cantidad de azufre enviada a quemadores y a la atmósfera en la refinería Francisco I. Madero en el 2008	48
Tabla 4.10	Contenido de azufre en diferentes fuentes de la refinería Lázaro Cárdenas en el 2008	50
Tabla 4.11	Producción y cantidad de azufre en las corrientes de entrada en la refinería Ing. Antonio M. Amor en el 2008	52
Tabla 4.12	Producción y cantidad de azufre en los productos que se producen en la refinería Ing. Antonio M. Amor en el 2008	52
Tabla 4.13	Cantidad y porcentaje de azufre recuperado en la refinería Ing. Antonio M. Amor en el 2008	53
Tabla 4.14	Eficiencia de las plantas recuperadoras de azufre de la refinería Ing. Antonio M. Amor	54

Tabla 4.15	Cantidad de azufre enviada a quemadores y a la atmósfera en la refinería Ing. Antonio M. Amor en el 2008	54
Tabla 4.16	Emisiones de bióxido de azufre en la refinería Ing. Antonio M. Amor en el 2008	54
Tabla 4.17	Producción y cantidad de azufre en las corrientes de entrada en la refinería Ing. Antonio Dovali Jaime del 2008	56
Tabla 4.18	Producción y cantidad de azufre en los productos que se producen en la refinería Ing. Antonio Dovali Jaime en el 2008	56
Tabla 4.19	Cantidad y porcentaje de azufre recuperado en la refinería Ing. Antonio Dovali Jaime en el 2008	57
Tabla 4.20	Cantidad de azufre enviada a quemadores y a la atmósfera en la refinería Ing. Antonio Dovali Jaime en el 2008	58
Tabla 4.21	Producción y cantidad de azufre en las corrientes de entrada en la refinería Miguel Hidalgo del 2008	60
Tabla 4.22	Producción y cantidad de azufre en los productos que se producen en la refinería Miguel Hidalgo en el 2008	60
Tabla 4.23	Cantidad y porcentaje de azufre recuperado en la refinería Miguel Hidalgo en el 2008	62
Tabla 4.24	Cantidad de azufre enviada a quemadores y a la atmósfera en la refinería Miguel Hidalgo en el 2008	62
Tabla 4.25	Resultados globales de las corrientes de entrada de azufre del SNR	64
Tabla 4.26	Cantidad de azufre recuperado durante el 2008	67
Tabla 4.27	Emisiones diarias y anuales del SO ₂ del SNR	67
Tabla 4.28	Emisiones al aire de SO _x de Pemex Refinación	67
Tabla 4.29	Proyectos e inversión para la recuperación de azufre en la refinería de Cadereyta	69
Tabla 4.30	Características de las plantas recuperadoras de azufre Claus que se instalaran	70
Tabla 4.31	Producción y exportación de azufre recuperado del SNR	71
Tabla 4.32	Propiedades de las pastillas Rotoform®	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Diagrama de flujo de proceso de refinación	18
Figura 2.2	Proceso Claus en un solo paso	21
Figura 2.3	Proceso Claus de flujo dividido	21
Figura 2.4	Calendario de la introducción de combustibles con bajo contenido de azufre en México	24
Figura 2.5	Etapas de reducción del contenido de azufre en la gasolina	26
Figura 2.6	Etapas de reducción del contenido de azufre en el diesel	26
Figura 2.7	Reducciones de las emisiones de SO ₂ para el periodo del 2006-2030	30
Figura 3.1	Balance de materia de azufre en refinería	40
Figura 4.1	Porcentaje de azufre de los productos elaborados en la refinería Ing. Héctor R. Lara Sosa durante el 2008	43
Figura 4.2	Balance de azufre en la refinería Ing. Héctor R. Lara Sosa de Cadereyta, Nuevo León en el 2008	45
Figura 4.3	Porcentaje de azufre de los productos elaborados en la refinería Francisco I. Madero de Tamaulipas en el 2008	47

Figura 4.4	Balance de azufre en la refinería Francisco I. Madero, Tamaulipas en el 2008	49
Figura 4.5	Balance de azufre en la refinería Lázaro Cárdenas de Minatitlán en el 2008	51
Figura 4.6	Porcentaje de azufre de los productos elaborados en la refinería Ing. Antonio M. Amor durante el 2008	53
Figura 4.7	Balance de azufre en la refinería Ing. Antonio M. Amor de Salamanca, Guanajuato en el 2008	55
Figura 4.8	Porcentaje de azufre de los productos elaborados en la refinería Ing. Antonio Dovali Jaime durante el 2008	57
Figura 4.9	Balance de azufre en la refinería Ing. Antonio Dovali Jaime de Salina Cruz, Oaxaca en el 2008	59
Figura 4.10	Porcentaje de azufre de los productos elaborados en la refinería Miguel Hidalgo durante el 2008	61
Figura 4.11	Balance de azufre en la refinería Miguel Hidalgo de Tula en el 2008	63
Figura 4.12	Azufre total en el crudo y otros insumos que se procesan en el SNR	64
Figura 4.13	Azufre de los productos que se procesan en el SNR	65
Figura 4.14	Azufre enviado a quemadores y oxidadores en el SNR	65
Figura 4.15	Azufre recuperado en el SNR	66
Figura 4.16	Emisiones de SO ₂ a la atmósfera del SNR	66
Figura 4.17	Capacidad de las plantas recuperadoras de azufre	70
Figura 4.18	Porcentaje de azufre recuperado en el SNR	70
Figura 4.19	Salida de azufre promedio del SNR	71
Figura 4.20	Precio del azufre en México y Canadá	72
Figura 4.21	Almacenamiento de azufre por bloques	73

ABREVIATURAS Y SIGLAS

ASTM- American Society for Testing of Materials

BPD- Barriles por día

COMARNAT- Comité Consultivo de Normalización de Medio Ambiente y Recursos Naturales

FCC- Unidad de desintegración catalítica

HC- Hidrocarburos

IFAI.- Instituto Federal de Acceso a la Información

INE.- Instituto Nacional de Ecología

IPC-Ingeniería de Procura y Construcción

IPCC- Intergovernmental Panel on Climate Change

MBIs- Miles de barriles

MMUSD- Miles de millones de dólares

Mt-Miles de toneladas

NOx-Óxidos de nitrógeno

PEMEX.- Petróleos Mexicanos

PIDIREGAS- Proyectos de Infraestructura Diferidos en el Registro del Gasto

PROFEPA- Procuraduría Federal de Protección al Ambiente

PM- Partículas suspendidas

PST- Partículas suspendidas totales

RP- Resto del País

SEAM-Sulphur Extended Asphalt Modifier

SEMARNAT.-Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales

SFI- Slurry Fracture Injection

SHCP-Secretaría de Hacienda y Crédito Público

SIMAT- Sistema de Monitoreo Atmosférico

SNR.- Sistema Nacional de Refinación

SO_x.- Óxidos de azufre

S_P-Azufre en productos

S_Q-Azufre a quemadores y oxidadores térmicos

S_R-Azufre recuperado

SRU- Unidades Recuperadas de Azufre

S_T- Azufre total en crudo y otros insumos

TACGD- Transporte Aéreo de Contaminantes a Grandes Distancias

UBA- Ultra-Bajo Azufre

ZMG- Zona Metropolitana de Guadalajara

ZMM- Zona Metropolitana de Monterrey

ZMVM- Zona Metropolitana del Valle de México

Indicador de calidad: Sirve no sólo para evaluar un determinado dato sino para realizar un seguimiento de dicha medida a lo largo del tiempo y poder compararla en diferentes periodos de tiempo

RESUMEN

El objetivo principal de éste trabajo fue identificar la distribución de azufre en el Sistema Nacional de Refinación (SNR) mediante un balance de materia para conocer los efectos de la introducción de combustibles con bajo contenido de azufre. El balance de materia de azufre se llevó a cabo en cada una de las refinerías de México como son las refinerías de Cadereyta, Madero, Minatitlán, Salamanca, Salina Cruz y Tula considerando la NOM-148-SEMARNAT-2006 y los siguientes parámetros como son: azufre total en crudo y otros insumos (S_T), azufre en productos (S_P), azufre a quemadores y oxidadores (S_Q) y azufre recuperado (S_R).

Los datos que se muestran para realizar el balance de materia de azufre se obtuvieron de la solicitud número 1857600066308 requerida a Pemex Refinación mediante el Instituto Federal de Acceso a la Información (IFAI). Los resultados generales del SNR nos indican que en promedio la cantidad de azufre total en el 2008 fue de 3,955. toneladas de azufre al día en el SNR siendo 1, 443,648 toneladas de azufre al año las que entran al SNR. La cantidad de azufre que se recuperó durante el 2008 en el SNR mediante el proceso Claus fue de 386,265 toneladas de azufre elemental y la cantidad de azufre que no fue posible recuperar y se emitió a la atmosfera fue de 153, 530 toneladas de SO_2 durante el 2008

De las plantas de recuperación de azufre Claus con las que cuenta el SNR, se determinó que las refinerías de Cadereyta y Madero son suficientes ya que cumplen con el 90% de recuperación de azufre, tal como lo indica la NOM-148-SEMARNAT-2006, mientras que la refinería de Salamanca en abril del 2008 optimizó sus plantas recuperadoras para cumplir con la norma; sin embargo, las otras refinerías necesitan aumentar la capacidad de sus plantas recuperadoras de azufre.

Se encontró que el azufre elemental que se recuperó en el SNR, es en promedio de 709 Mt de azufre (Mt = miles de toneladas) del cual se exporta 507 Mt/año, lo cual representa el 71.5% del total, quedando para el mercado nacional 202 Mt/año, se establecieron alternativas para el almacenamiento de azufre mediante bloques superficiales, formación de pastillas Rotoform o de manera subterránea en cavernas.

ABSTRACT

The main objective of this study was to identify the distribution of sulphur in the Sistema Nacional de Refinación (SNR) through the material balance to understand the effects from the introduction of fuels with low sulphur content. The sulphur material balance was carried out in each refinery from Mexico, such as the refinery Cadereyta, Madero, Minatitlan, Salamanca, Salina Cruz and Tula considering the NOM-148-SEMARNAT-2006 and the following parameters: total sulphur in crude oil and other inputs (S_T), sulphur in products (S_P), sulphur to burners and oxidators (S_Q) and recovery sulphur (S_R).

The data shown for the sulphur material balances were obtained from the request number 1857600066308 required to Pemex Refinación by the Instituto Federal de Acceso a la Información (IFAI). The overall results from SNR indicate that in average the amount of total sulphur in 2008 was 3,955 tonnes of sulphur per day in the SNR, which represent 1,443,648 tonnes of sulphur per year entering the SNR. The amount of sulphur that was recovered during 2008 in the SNR through the Claus process was 386,265 metric tons of sulphur and the amount of sulphur that was not possible to recover and was emitted to the atmosphere 153, 530 tonnes of SO_2 in 2008.

Of the Claus sulphur recovery plants from the SNR has been established that Cadereyta and Madero refineries have already sufficient plants to recovery 90% sulphur, as indicated the NOM-148-SEMARNAT-2006, while the refinery from Salamanca in April 2008 optimized its recovery plants to carry out with the norm, but the others refineries need to increase the capacity of its recovery sulphur plants.

It was found that elemental sulphur recovered in the SNR is an average of 709 Mt of sulphur (Mt = Thousand tonnes) of which is exported 507 Mt / year, representing 71.5% of the total, leaving for the national market 202 Mt / year, were established alternatives to storage the sulphur through surface blocks, formation Rotoform pills or underground in caves.

CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN

El crecimiento poblacional y la industrialización han llevado a una mayor demanda de energía así como al consumo de combustibles fósiles con la consiguiente emisión de contaminantes hacia la atmósfera (Bazúa, Enrique, et. al., 2005). Considerando que la calidad del aire debe ser satisfactoria en todo el país para asegurar el bienestar de la población y el equilibrio ecológico, se debe controlar y reducir la emisión de contaminantes a la atmósfera (NOM-148-SEMARNAT-2006,2007)

En México, cerca de 28 millones de habitantes viven en áreas urbanas con problemas de calidad de aire. Esta contaminación aqueja principalmente a las Zonas Metropolitanas del Valle de México, Guadalajara, Monterrey, Toluca y a ciudades como Ciudad Juárez, Tijuana-Rosarito, Mexicali y Salamanca, esto se debe en gran medida a la quema de combustibles fósiles con un alto contenido de azufre, como son la combustión de diesel y gasolina en vehículos (Bazúa, Enrique, et. al., 2005).

Debido en gran medida, a que el azufre que contienen los combustibles vehiculares, además de generar dióxido de azufre, un contaminante en si mismo y precursor en la formación de partículas secundarias en la atmósfera, inhibe el funcionamiento de los convertidores catalíticos avanzados, que se requieren para reducir las emisiones de otros contaminantes, específicamente, hidrocarburos (HC), monóxido de carbono (CO) y óxidos de nitrógeno (NOx), durante la vida útil de un vehículo (SEMARNAT, INE y Pemex Refinación, 2006).

En México de acuerdo, a la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, la entrada de gasolinas con bajo azufre ($30_{prom}/80_{máx}$ en ppm) empezó en octubre del 2006 y terminará su introducción en enero del 2009; con lo que respecta al diesel de bajo azufre (15 ppm), su introducción comenzó en el año 2007 y terminará en septiembre del 2009; sin embargo ha habido un retraso en el proyecto por lo que se espera que en el 2011 se introduzca en todo el territorio nacional la gasolina y el diesel con bajo contenido de azufre.

Esta introducción de gasolina y diesel con ultra bajo contenido de azufre (30 y 15 ppm respectivamente), es necesaria para que en México puedan utilizarse vehículos equipados con los nuevos sistemas de control de emisiones que cumplen con las normas europeas EURO IV y las normas estadounidenses TIER2.

Por otra parte, un estudio de evaluación socioeconómica del proyecto integral de calidad de combustibles realizado por SEMARNAT, INE y Pemex Refinación, en términos de salud pública, considera que con la entrada de combustibles con bajo contenido de azufre para el periodo 2006-2030, se evitarán 55,977 muertes, 165,874 casos de bronquitis crónica y 78,370,800 de días perdidos de trabajo y de actividad restringida, representando un beneficio monetario presente de 11.4 miles de millones de dólares americanos (SEMARNAT, INE. Pemex Refinación, 2006).

Por esta razón, este estudio pretende identificar las causas y consecuencias de la reducción de azufre en el contenido de los combustibles automotrices como son la gasolina y el diesel; mediante los datos que se obtuvieron de la solicitud número 1857600066308 requerida a Pemex Refinación mediante el Instituto Federal de Acceso a la Información (IFAI).

1.1 Objetivo general

Identificar la distribución de azufre en el Sistema Nacional de Refinación (SNR) mediante el balance de materia para conocer los efectos de la introducción de combustibles con bajo contenido de azufre.

1.2 Objetivos particulares

- Cuantificar la cantidad de azufre que se recupera mediante el proceso Claus así como la que no fue posible recuperar y se emite a la atmósfera en forma SO_2
- Determinar si las plantas de recuperación de azufre Claus en las refinerías son suficientes.
- Proponer alternativas para aprovechar el azufre que se recupera en las refinerías

1.3 Hipótesis

Al analizar el proyecto de calidad de combustibles mediante la NOM-148-SEMARNAT-2006, se determinará si el indicador de calidad, en este caso el porcentaje de recuperación de azufre se cumple en el SNR.

CAPÍTULO 2.- MARCO TEÓRICO

2.1 Óxidos de azufre

La calidad del aire depende de muchos factores los cuales propician las emisiones de contaminantes pero, este estudio solo considera las emisiones de óxidos de azufre (SO_x). Por lo que a continuación se mencionaran cuales son las características de los óxidos de azufre, las fuentes emisoras y los efectos que tienen en la atmósfera.

El azufre es un elemento no metálico que se encuentra en la naturaleza en estado libre o asociado con otros elementos y puede hallarse como impureza en el carbón y en combustibles derivados del petróleo. La combustión de materiales que contienen azufre permite la formación de óxidos de azufre (Van Velzen, 1991).

Uno de los óxidos de azufre que se emite comúnmente es el bióxido de azufre, éste es un gas incoloro de olor característico, constituido por un átomo de azufre y dos átomos de oxígeno en su estructura molecular, se origina por la combustión o proceso de combustibles que contienen azufre como son el diesel y combustóleo principalmente y la fundición de minerales ricos en sulfatos. Se genera principalmente por la industria incluyendo las termoeléctricas, seguido de los vehículos automotores (EDGAR 2001).

Otro óxido de azufre es el trióxido de azufre, que se encuentra presente en la atmósfera en una concentración del 1 a 5%; por lo que en el aire, el trióxido de azufre se combina rápidamente con el agua para producir ácido sulfúrico, el cual forma fácilmente aerosoles o neblinas, fenómenos asociados con los problemas de visibilidad deficiente y con la lluvia ácida.

Un ejemplo de esto es cuando una fracción del SO₂ en la corriente de escape del diesel puede ser oxidada para formar trióxido de azufre (SO₃). El SO₃ reacciona fácilmente con el agua para formar ácido sulfúrico (H₂SO₄) y sulfatos en forma de partículas. En la corriente de escape del diesel, los aerosoles de sulfato son iniciadores de la formación de partículas, proporcionando un núcleo para que otros gases se condensen (Shi y Harrison 1999; Tobias et al, 2001).

El SO₂ también puede ser oxidado en la atmósfera para formar SO₃ principalmente por reacción con otros componentes de una atmósfera urbana contaminada. Algunos modelos han estimado que en los Estados Unidos más del 12% del SO₂ emitido en zonas urbanas se convierte en partículas de sulfatos en la atmósfera (Darlington y Kahlbaum 1999).

2.1.1 Reacciones de óxido de azufre en la atmósfera

El bióxido de azufre es muy reactivo en la atmósfera y sufre importantes transformaciones químicas causando daños ambientales a escala regional y local. El SO₂ tiene la capacidad de reaccionar fotoquímica y catalíticamente con otros contaminantes atmosféricos para formar especies importantes como trióxidos de azufre, ácido sulfúrico y diversas sales del ácido sulfúrico. El SO₂ no es fotosensible a la radiación solar, ya que la energía que llega a absorber no es suficiente para romper el enlace SO-O y los estados excitados son "apagados" sin efectos químicos, por tanto la reactividad del SO₂ depende de la existencia de otras especies en el medio (Van Velzen, 1991).

Una serie de reacciones elementales en las que se encuentran involucrados algunos compuestos de azufre presentes en la atmósfera son las siguientes



La reacción indicada en la ecuación 1 podría tomar horas en la atmósfera mientras que la reacción 2 se llevaría a cabo en horas o días dependiendo de la energía fotoquímica disponible y de otros compuestos que podrían actuar como catalizadores y la ecuación 3 es la reacción que se llevaría a cabo en la atmósfera .

2.1.2 Lluvia ácida

La lluvia ácida es un fenómeno característico de atmósferas contaminadas, se identifica cuando el pH de agua de lluvia es inferior a 5.6 unidades. En regiones con aire limpio el agua de lluvia alcanza valores de pH de 5.6 unidades, debido a la formación de ácido carbónico (H_2CO_3) en el ambiente, un compuesto que resulta de la reacción del bióxido de carbono (CO_2), producido por las plantas y otros organismos, con la humedad (H_2O). En estas condiciones la acidez del agua de lluvia se considera natural y no daña al ambiente, incluso se considera indispensable para conservar el equilibrio ecológico.

El fenómeno de lluvia ácida, se define técnicamente como depósito húmedo, se presenta cuando el bióxido de azufre (SO_2) y los óxidos de nitrógeno (NO_x) reaccionan con la humedad de la atmósfera y propician la formación de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido nítrico (HNO_3), respectivamente. Estos ácidos fuertes que dan el carácter ácido a la lluvia, nieve, niebla o rocío, se miden en las muestras de agua recolectadas en forma de iones sulfatos (SO_4^{-2}) y nitratos (NO_3^-) respectivamente. Otros elementos que propician este fenómeno son: cloro, amoníaco, compuestos orgánicos volátiles y partículas alcalinas (SIMAT, 2008).

Los compuestos que modifican el pH del agua de lluvia provienen de fuentes naturales biogénicas (compuestos provenientes del océano, de las mareas, etc.), no biogénicas (provenientes de la geotermia, combustión y aerosoles provenientes del suelo y agua) y fuentes antropogénicas que emplean combustibles fósiles (industria, transporte, hogar). La emisión de precursores de lluvia ácida de cada una de estas fuentes, está en función de las actividades socioeconómicas de cada región. Estos compuestos pueden transportarse por viento y depositarse en la superficie terrestre por acción de la gravedad en forma de polvo, el cual se denomina técnicamente como depósito seco.

Los contaminantes atmosféricos que acarrea la lluvia (depósito húmedo) o que se precipitan por gravedad al suelo (depósito seco), reciben el nombre genérico de depósito atmosférico e incluye aerosoles, gases y partículas. Su constitución química produce en mayor o menor escala la acidificación del agua de lluvia (SIMAT, 2008).

Los contaminantes precursores de lluvia ácida pueden depositarse en la región donde se producen o transportan por viento a cientos o miles de kilómetros de su lugar de origen. Este fenómeno se conoce como Transporte Aéreo de Contaminantes a Grandes Distancias (TACGD)

En ecosistemas terrestres, algunos efectos de la lluvia a corto plazo pueden ser benéficos, como la entrada de nitrógeno y otros nutrientes a través de los fertilizantes. Por el contrario, a largo plazo altera el ciclo y balance de los nutrientes. El empobrecimiento del suelo y la pérdida de vegetación contribuyen a la erosión de grandes extensiones de tierra, usadas como sustrato para árboles, plantas y como elementos de cohesión entre las rocas, lo que favorece la presencia de derrumbes y deslaves (SIMAT, 2008).

Los bosques de coníferas presentan dificultades para absorber agua y nutrientes del suelo. Cuando se presenta alguna niebla con pH ácido, ésta penetra en las hojas y seca el follaje, provocando que el árbol sea vulnerable al ataque de plagas así como enfermedades. La acidificación de ríos, lagos y lagunas, propicia la dilución de elementos tóxicos como fosfatos, nitratos y aluminio, que ocasionan la muerte de peces y otros microorganismos acuáticos aun en bajas concentraciones.

Un cambio en una unidad de pH es suficiente para romper los ciclos biológicos y reproductivos de hongos y moluscos, alterando los siguientes niveles de la cadena trófica, dado que los peces pierden su alimento y consecuentemente las aves y mamíferos que se alimentan de los peces, con la posibilidad de provocar daños irreversibles en el ecosistema (SIMAT, 2008).

La lluvia ácida en los materiales acelera la corrosión en materiales de construcción y pinturas, ocasionando un daño irreparable en los edificios, monumentos y esculturas que constituyen el patrimonio histórico y cultural. Los monumentos construidos con roca arenisca, piedra caliza y mármol, se corroen con mayor rapidez en presencia de ácido sulfúrico (H₂SO₄).

2.1.3 Fuentes emisoras de óxido de azufre

Las fuentes principales de emisiones de óxidos de azufre son de dos tipos principalmente biogénicas y antropogénicas. De forma natural el bióxido de azufre es emitido cuando hay una actividad volcánica alta y en menor grado por pantanos (Van Velzen, 1991).

Los SO_x se emiten principalmente como SO₂ en la combustión de combustóleo y carbón en fuentes estacionarias como son las termoeléctricas que son la principal fuente emisora de SO_x con 1, 500,000 ton SO_x/año. Comparadas estas emisiones de SO_x con las emitidas por la combustión de gasolina y diesel, estas resultan pequeñas ya que son de 420,000 ton SO_x/año (Pemex, 2000). Las fuentes de combustión también emiten pequeñas cantidades de SO₃, en la **tabla 2.1** se presentan las principales fuentes emisoras de SO_x (Henry y Heinke, 1996).

Tabla 2.1 Principales fuentes emisoras de SO_x debidas al proceso de combustión

Fuente	Características
Plantas generadoras de energía eléctrica	Es la generadora de la mayor parte de las emisiones de contaminantes del aire, ya que cuando se queman combustibles fósiles en el proceso de combustión se producen tanto óxidos de azufre como de nitrógeno además de monóxido de carbono así como compuestos fluorados y clorados.
Industria de extracción del petróleo	En las refinerías existen procesos térmicos y de combustión que se llevan a cabo para la producción de gasolina, aceites lubricantes y otras materias primas de la industria petroquímica

	que producen compuestos de azufre que al no se recuperado se emite a la atmósfera en forma de SO ₂ .
Fuentes Móviles	La principal contribución se debe a las maquinas que requieren combustible diesel para su operación. Las fuentes móviles son responsables de cerca de 97,000 Ton de SOx/año y estas provienen principalmente de las zonas industrializadas del país. De aquí que se éste realizando el proyecto para reducir la cantidad de azufre del diesel.
Domesticas	Las emisiones de SO ₂ se producen durante la combustión de aceites domésticos.

Fuente: Castro et al., 2004.

2.1.4 Efectos de los óxidos de azufre en la salud y el ambiente

Los efectos de los óxidos de azufre en los seres vivos y el ambiente son graves ya que estos repercuten en la salud humana. En el caso del bióxido de azufre, éste es causante de enfermedades respiratorias como broncoconstricción, bronquitis y traqueítis, pudiendo llegar a bronco espasmos (SIMAT, 2008). Además, hay otros efectos de los óxidos de azufre en la vegetación, los bienes materiales y las condiciones atmosféricas. Estos se describen a continuación en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 **Efectos de los óxidos de azufre**

Campo de aplicación	Efectos de los óxidos de azufre
Salud humana	La exposición a niveles de bióxido de azufre del orden de 1 ppm lleva a la constricción de las vías respiratorias. Además la NOM-022-SSA1-1993 establece el límite de concentración de SO ₂ en la atmósfera igual a 0.13 ppm en un periodo de 24 horas y para la protección a la salud de la población de 0.3 ppm como promedio anual.
Vegetación	El bióxido de azufre entra a la hoja por las estomas y causa daños al limbo, apareciendo unas marcas de color marfil, marrón o rojizo. Considerando una exposición breve a una baja concentración solamente se daña a la planta temporalmente mientras que una exposición prolongada causa la muerte de las células vegetales.
Bienes materiales	Los tintes de material textil se aclaran y decoloran por el aire contaminado con óxidos de nitrógeno, ozono y bióxido de azufre. Además el bióxido de azufre causa grietas en papel y artículos de piel.
Condiciones atmosféricas	Con altas concentraciones de bióxido de azufre, las gotas de ácido sulfúrico formadas por la oxidación del bióxido sirven como núcleos de condensación para la formación de gotas de niebla pequeñas. Además se lleva a cabo la lluvia ácida causante de efectos negativos en los materiales, el suelo, el agua, otros ecosistemas y la salud humana.

Fuente: Van Velzen, 1991 y Henry, 1996.

Debido a que este trabajo se enfoca a los SOx que se producen en ciertos procesos térmicos y de combustión que se llevan a cabo para la producción de gasolina, aceites lubricantes y otras materias primas en la industria petroquímica. A continuación se

mencionará como se lleva a cabo el proceso de refinación del petróleo así como el proceso de recuperación de azufre Claus.

2.2 Petróleo crudo

El petróleo crudo no es directamente utilizable, salvo a veces como combustible, por lo que para obtener sus diversos subproductos es necesario refinarlo. Pemex Refinación, involucra una serie de procesos físicos y químicos a los que se somete el petróleo crudo para obtener de él, por destilación y transformación química, los diversos hidrocarburos o las familias de hidrocarburos.

Donde el contenido promedio de azufre del petróleo crudo va de 100 a 33,000 ppm, y los niveles de azufre dentro de una fuente de abastecimiento de petróleo crudo pueden variar mucho en función de la densidad. Las refinerías están generalmente construidas para procesar tanto el petróleo “dulce” de sobreprecio, con bajo contenido de azufre, como el petróleo “amargo” con alto contenido de azufre (IPCC, 2000).

2.2.1 Proceso de refinación del petróleo

El proceso de refinación del petróleo se muestran en la figura 2.1, este proceso inicia cuando el petróleo crudo es calentado en una caldera y es cargado en una torre de destilación atmosférica, en donde es separado en butanos, gas húmedo ligero, nafta ligera inestabilizada, nafta pesada, keroseno, gas de petróleo atmosférico y crudo reducido. El crudo reducido es enviado a la torre de destilación al vacío para ser separado en gas de petróleo al vacío y en crudo reducido al vacío en la parte inferior (Gary, 2001).

El crudo reducido al vacío proveniente de la torre de destilación al vacío es fragmentado térmicamente para producir gas húmedo, gasolina de coque, gas de petróleo de coque y coque. El gas de petróleo obtenido como producto en las unidades de crudo atmosféricas y al vacío así como el gas de petróleo obtenido en gas de petróleo de coque son usados como alimentación para la unidad de craqueo catalítico y para la unidad de craqueo con hidrógeno. Esta unidad rompe las moléculas pesadas en compuestos de menor peso molecular hirviendo en los rangos de gasolina y combustible destilado.

Las corrientes de nafta ligera provenientes de la torre de crudo y de las unidades de coque y craqueo son enviados a una unidad de isomerización para convertir parafinas en isómeros que tienen un mayor número de octano. Las corrientes de nafta pesada provenientes de la torre de crudo y de las unidades de coque y craqueo son alimentadas en el reformador catalítico para mejorar su octanaje. Los productos del reformador catalítico son mezclados con gasolinas regulares y Premium para su venta (Gary, 2001).

Las corrientes de gas húmedo provenientes de las unidades de crudo, coquizado y craqueo son separadas en la sección de recuperación de vapor (planta de gas) en gas combustible, gas LP, hidrocarburos insaturados (propileno, butileno y pentano), butano e isobutano. El gas combustible es quemado como combustible en hornos y el butano es mezclado en la gasolina o el gas LP. Los hidrocarburos insaturados y el isobutano son enviados a una unidad de alquilación para procesado. La unidad de alquilación utiliza ácido sulfúrico como catalizador para que las olefinas reaccionen con el isobutano para formar isoparafina hirviendo en el rango de la gasolina. Las isoparafinas son un producto con alto octanaje que se mezcla con la gasolina Premium de motor y gasolina de aviación.

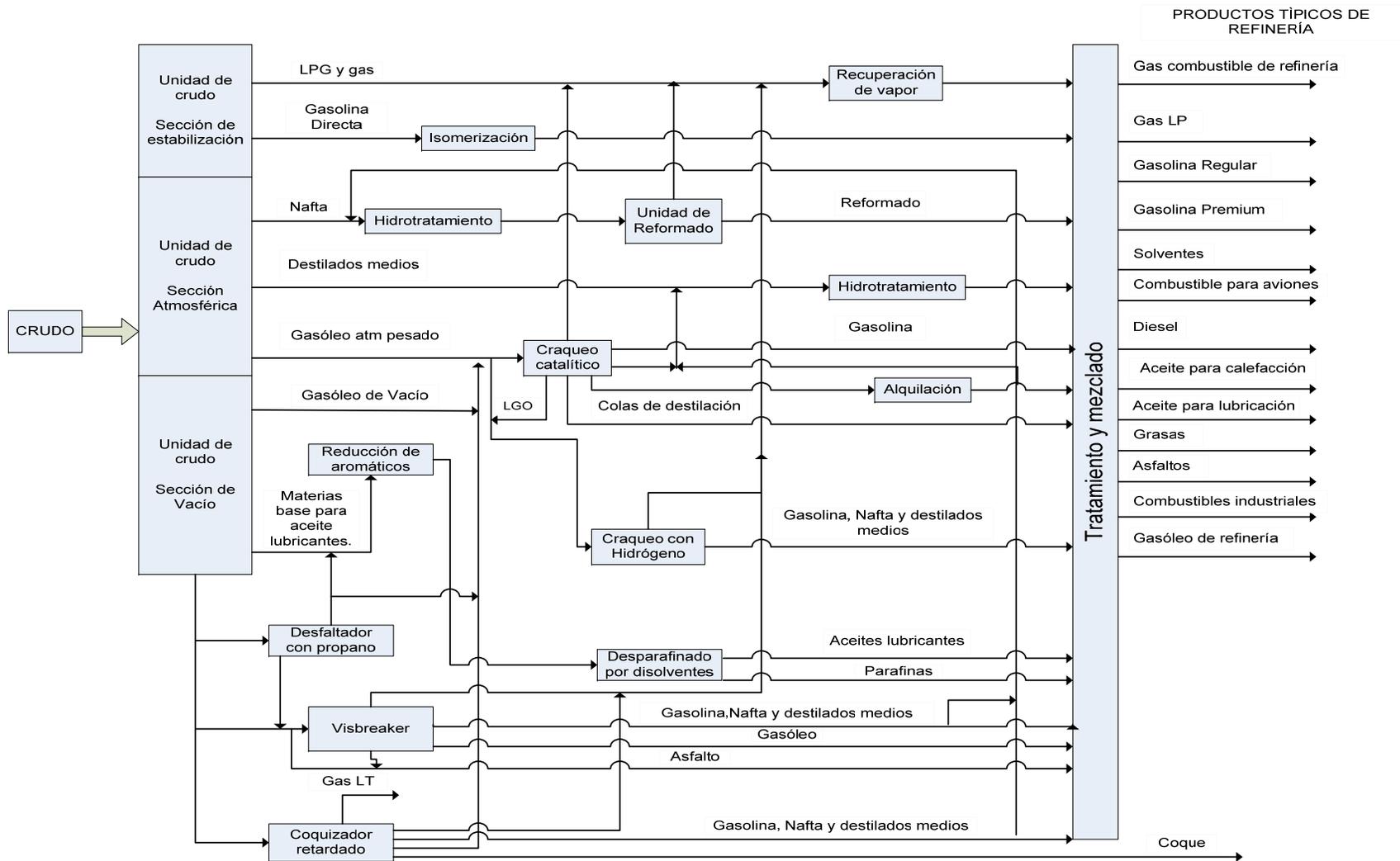


Figura 2.1 Diagrama de flujo de proceso de refinación

2.2.2 Proceso de recuperación de azufre Claus

El principal motivo para la recuperación de azufre de los gases de refinería hasta 1970 era el económico, debido a que el sulfuro de hidrógeno se empleaba únicamente como combustible en las refinerías y las concentraciones de bióxido de azufre en los gases de combustión estaban dentro de los límites aceptables. Incluso, en las refinerías con unidades de recuperación de azufre, el rendimiento en la recuperación era del orden de 90 a 93% del contenido en la corriente de sulfuro de hidrógeno.

Sin embargo, en la actualidad el principal interés para la recuperación de azufre es el ambiental debido a la alta toxicidad y concentración del SO₂ producido como gas de combustión, por tal motivo se requiere de un rendimiento en la recuperación de sulfuro mayor o igual a 99 en gas de refinería, para lograr este valor de rendimiento es necesario un proceso de dos etapas. Para la primera fase un proceso Claus modificado seguido por el proceso SCOT (Gary, 2001).

El proceso SCOT se utiliza para tratar los gases de cola de unidades Claus que presentan concentraciones típicas de menos de 30% de H₂S, entre 20 y 95% de CO₂ y entre 0.1 y 2.5% de sulfuro de carbonilo (COS), combinado con un proceso Claus la recuperación total de azufre llega a ser hasta de 99.3%.

Los procesos Claus trabajan correctamente con gases que contengan más del 20% en volumen de sulfuro de hidrógeno y menos del 5% de hidrocarburos. El proceso original fue descrito por Chace y Claus en 1885. Hoy se emplean variaciones del proceso según las concentraciones de sulfuro de hidrógeno e hidrocarburos. Las limitaciones de estos procesos son en % mol.

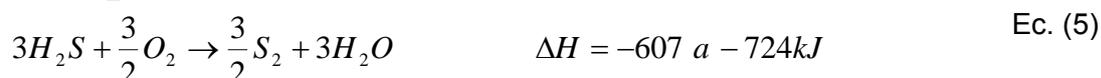
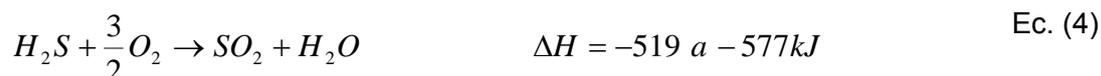
1) Proceso de combustión parcial (figura 2.2):

- Concentración de sulfuro de hidrógeno ≥ 50%
- Concentración de hidrocarburo < 2%

2) Proceso de flujo dividido (figura 2.3):

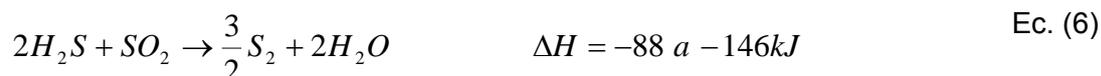
- Concentración de sulfuro de hidrógeno de 20 a 50%
- Concentración de hidrocarburo < 5%

Este proceso incluye dos secciones principales: la sección del quemador con una cámara de reacción que no tiene catalizador y la sección del reactor Claus. En la sección del quemador, parte de la alimentación que contiene sulfuro de hidrógeno y algunos hidrocarburos es quemada con una cantidad limitada de aire. Las dos reacciones principales que ocurren en esta sección son la oxidación completa del sulfuro de hidrógeno alimentado en bióxido de azufre y agua así como la oxidación parcial de otra parte de sulfuro de hidrógeno en azufre. Las dos reacciones son exotérmicas y son las siguientes (Matar y Hatch, 2001):



En la segunda sección, el sulfuro de hidrógeno que no se convirtió reacciona con el bióxido de azufre producido sobre un catalizador en el reactor Claus. En el proceso

Super-Claus se utilizan tres reactores. El último reactor contiene un catalizador de oxidación selectiva con alta eficiencia. La reacción es ligeramente exotérmica

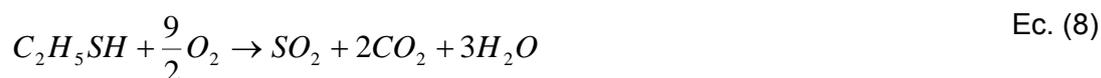


Después de cada fase de reacción, el azufre es removido por condensación. La temperatura del convertidor catalítico debe mantenerse sobre el punto de rocío del azufre para evitar condensación en la superficie del catalizador.

Debido a la presencia de hidrocarburos en el gas alimentado a la sección del quemador, algunas reacciones indeseables ocurren, tal como la formación de disulfuro de carbono (CS₂) y sulfuro de carbonilo (COS).

Un buen catalizador tiene una alta actividad hacia la conversión de H₂S en azufre y la reconversión del COS y CS₂ en azufre y óxidos de carbono. Los mercaptanos en el ácido alimentado aumentan la cantidad de aire demandado. Por ejemplo, aproximadamente 5-13% el incremento en el aire requerido es anticipado si alrededor de 2% mol de mercaptanos están presentes.

El incremento en el aire requerido es esencialmente una función del tipo de mercaptanos presentes. La oxidación de mercaptanos puede ser representado como:



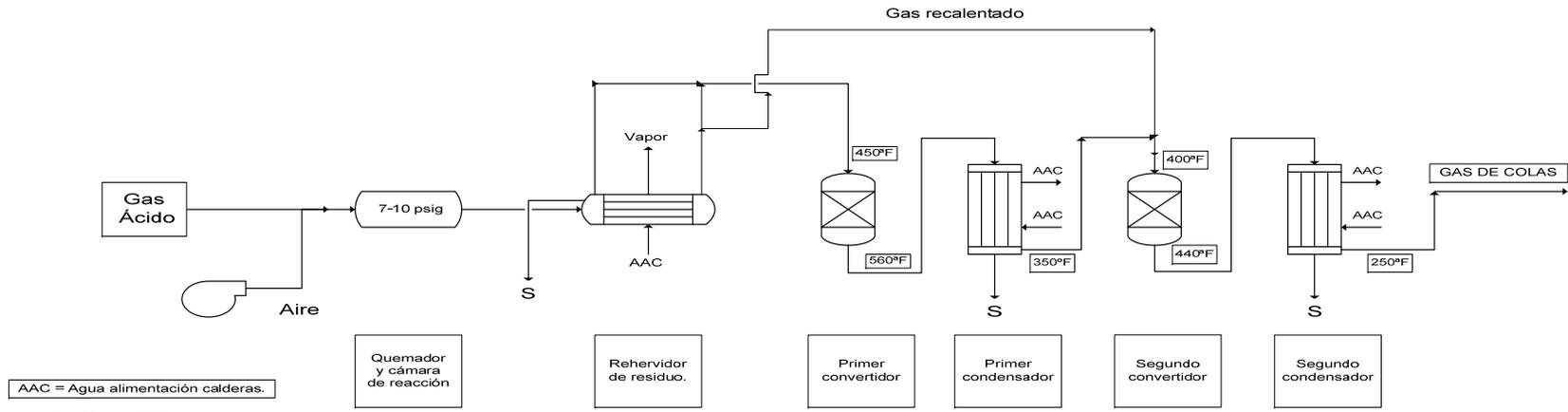
El bióxido de azufre es luego reducido a azufre elemental en el reactor Claus. En las figuras 2.2 y 2.3 se muestra el diagrama de flujo del proceso Claus en un solo paso y de flujo dividido.

La tabla 2.3 contiene datos sobre los porcentajes de sulfuro de hidrógeno recuperado y perdido, por lo que se puede concluir que la eficiencia de esta unidad de recuperación de azufre es de 84.78%. Debido a la eficiencia que se obtiene es necesario utilizar un segundo proceso para aumentar el porcentaje de azufre recuperado.

Tabla 2.3 Rendimientos de la unidad de recuperación de azufre. (Parkash, 2003)

CORRIENTE	%Peso
ALIMENTACIÓN	
H ₂ S	100
Alimentación total	100
PRODUCTOS	
Azufre	84.78
Pérdida	15.22
Total	100

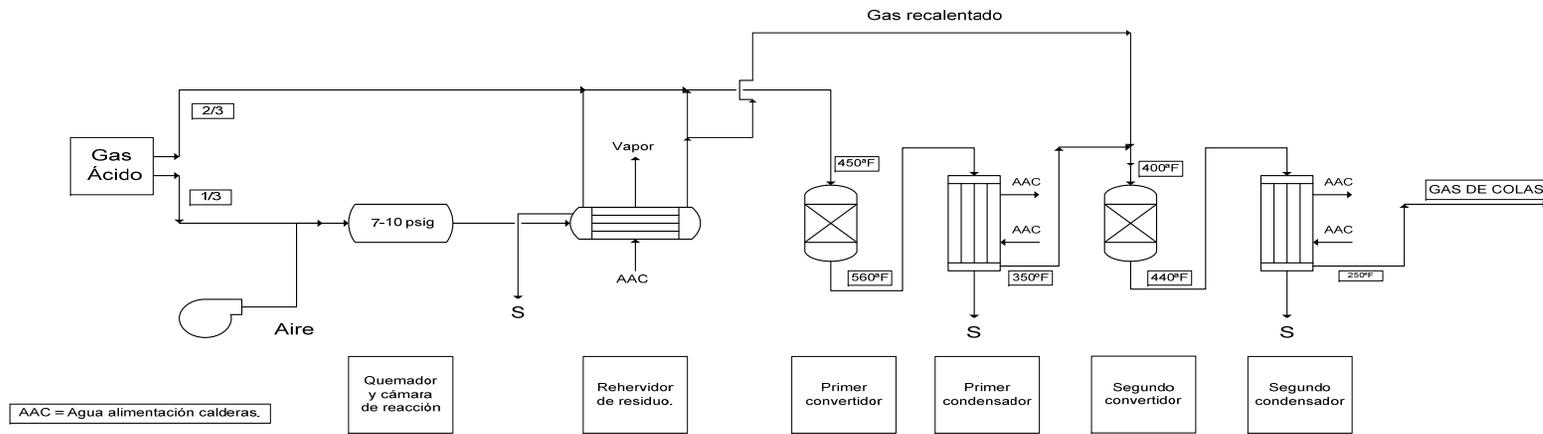
PROCESO CLAUS EN UN SOLO PASO



Fuente: Gary, 2001

Figura 2.2 Proceso Claus en un solo paso

PROCESO CLAUS DE FLUJO DIVIDIDO



Fuente: Gary, 2001

Figura 2.3 Proceso Claus de flujo dividido

Este estudio se enfocara al balance global de azufre en el crudo del SNR y a los combustibles fósiles líquidos como son la gasolina y el diesel. Por lo tanto se definirá lo que es un combustible y se considera la calidad del combustible de acuerdo a la cantidad de azufre presente en el combustible.

2.3 Combustibles

Un combustible es cualquier material capaz de liberar energía cuando se cambia o transforma su estructura química es decir, su poder calorífico, es el calor desprendido por la combustión completa de una unidad de masa de combustible. Los combustibles pueden ser sólido (carbón, madera, turba), líquido (gasóleo, keroseno, gasolina) o gaseoso (gas natural, gas LP); pero los combustibles líquidos y gaseosos tienen la ventaja de no dejar cenizas aunque produzcan humo como los combustibles sólidos.

2.3.1 Calidad de combustibles líquidos

De acuerdo al contenido de azufre en peso expresado en ppm, la gasolina y el diesel pueden clasificarse en distintas categorías como se presenta a continuación (Bazúa, Enrique, et. al., 2005 y Blumberg, et. al., 2003).

Combustibles pobres en azufre (~150 ppm) hacen a los vehículos existentes equipados con catalizadores más limpios. Estos combustibles reducen las emisiones de CO, HC, y NOx de los vehículos a gasolina, y de los vehículos a diesel se reducen las emisiones de partículas suspendidas (PM), con o sin catalizadores de oxidación. Estos beneficios se incrementan cuando los vehículos están diseñados para alcanzar normas de emisión más elevadas y los niveles de azufre bajan aún más.

Los combustibles de bajo azufre (~50 ppm) permiten mayores beneficios al incorporar tecnologías avanzadas de control para vehículos diesel. Los filtros de partículas del diesel pueden usarse con combustibles de bajo azufre pero sólo alcanzan un 50% de eficiencia de control, aproximadamente. La reducción catalítica selectiva puede aplicarse en este caso para lograr un control de emisiones de NOx superior al 80%.

Combustibles de ultra bajo azufre (~10 ppm) permiten el uso de equipo de absorción de NOx, incrementando su control hasta niveles superiores al 90%, tanto en vehículos a diesel como de gasolina. Esto permite diseños de motores más eficientes, que son incompatibles con los actuales sistemas de control de emisiones. Los filtros de partículas alcanzan su máxima eficiencia con combustibles de ultra bajo azufre, cerca del 100% de reducción de PM.

2.3.2 Calidad de gasolina y diesel en México

La calidad de los productos derivados del petróleo en particular de la gasolina y el diesel, (tabla 2.4) han evolucionado de acuerdo a los requerimientos tecnológicos automotrices y de la normatividad en materia de emisiones (Rodríguez, N., et. al., 1999).

Tabla 2.4 Contenido de azufre en ppm en la gasolina y diesel en el 2003

Gasolina	Contenido de azufre promedio (ppm)
Pemex Magna RP	731
Pemex Magna ZMVM	385
Pemex Diesel	351
Pemex Premium	181

Fuente: Reducción de azufre en combustibles mexicanos, Pemex Refinación, presentación presentada en Abril de 2004

El 15 de abril de 2004, PEMEX introdujo al mercado la nueva gasolina Pemex Premium de bajo azufre, con un contenido de azufre de 250/300 ppm en las zonas metropolitanas del país, (tabla 2.5) de 92 octanos, que reduciría 40% de las emisiones contaminantes a la atmósfera y mejora el rendimiento de los automotores, aunque este contenido de azufre se encuentra en un nivel 10 veces superior al necesario para introducir las tecnologías avanzadas de control de emisiones en los vehículos.

Tabla 2.5 Concentración promedio /máximo en partes por millón en peso de azufre de gasolinas en México, 2005

Combustible	ppm en peso de Azufre
Gasolina Pemex Premium	250/300 (92 octanos) antes 500 máx.
Gasolina Pemex Magna (ZMVM)	500 máx.
Gasolina Pemex Magna (R. P.)	1,000 máx.
Pemex Diesel	500 máx.

Por otro lado, con lo que respecta al diesel, en México en 1993 se introduce en la ZMVM el "Diesel Sin", con 0.05% en peso máximo de azufre, ofreciendo un producto de calidad ecologista internacional (Rodríguez, Nicolás, et. al., 1999).

En nuestro país existen 3 diferentes denominaciones para el diesel, Pemex Diesel para vehículos y locomotoras, Pemex Diesel bajo azufre para industria y Pemex Diesel Marino para barcos pesqueros y mercantes. La tabla 2.6 presenta una comparación del diesel que se comercializa en México con diesel de estándares internacionales para el año 2005.

Tabla 2.6 Comparación de Pemex Diesel con estándares internacionales en 2004

	Contenido de azufre (% peso)	Número de cetano
Pemex Diesel promedio	0.041	56.8
EUA-EPA	0.032	45.1
Prom. Europa	0.014	54.7
Japón	0.003	54.4

Fuente: Worldwide Winter Diesel Fuel Quality Survey 2004.

Sin embargo, actualmente Pemex Refinación elabora la gasolina Pemex Magna en dos especificaciones: Pemex Magna Oxigenada y Pemex Magna Convencional, la primera formulada especialmente para las grandes zonas metropolitanas del país (DF, Guadalajara y Monterrey) y la segunda para el resto del país. En lo que respecta a la gasolina Premium, en 2004 Pemex Refinación redujo el contenido de azufre de este combustible pasando de 500 a 300 ppm (SEMARNAT, INE y Pemex Refinación, 2006).

En lo que se refiere al diesel actualmente, el mercado nacional cuenta con dos calidades de este, uno para consumo en las zonas metropolitanas como ZMVM, ZMG y ZMM, con un contenido de 300 ppm de azufre y otro para el resto del país, con 500 ppm de azufre. Adicionalmente, en el 2004 Pemex Refinación inició la producción de Pemex Diesel de 50 ppm de azufre, para unidades de transporte público de la ciudad de México (SEMARNAT, INE y Pemex Refinación, 2006).

Para producir y distribuir estos combustibles, Pemex Refinación cuenta con la siguiente infraestructura (tabla 2.7).

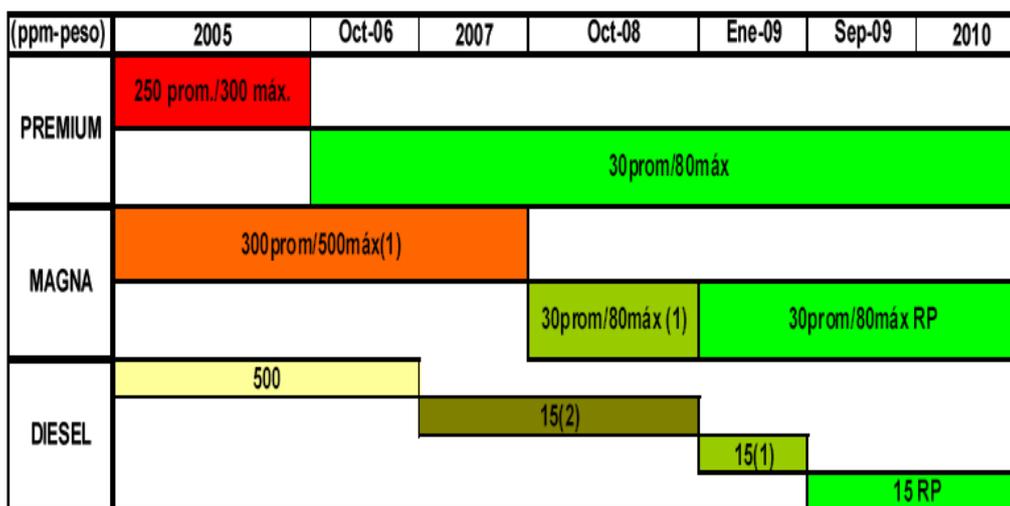
Tabla 2.7 Infraestructura de Pemex para producir y distribuir los combustibles

Sistema Nacional de Refinación	Cantidad
Número de refinerías	6
Capacidad instalada de destilación atmosférica	1, 540 miles de barriles diarios
Terminales de almacenamiento y distribución	77
Estaciones de servicio	7,101
Longitud de oleoductos	5, 266 Km.
Longitud de poliductos	8,944 Km.
Terminales marítimas	15
Flota marina	25 de capacidad mayor 94 de capacidad menor
Transporte terrestre	2,474 auto tanques fletados 1,525 auto tanques propios 530 carro tanques propios

Fuente: Pemex Refinación (2005), elaboración propia.

Considerando la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, la entrada de gasolinas con bajo azufre ($30_{prom}/80_{máx}$ en ppm) empezó en octubre del 2006 y terminara su introducción en enero del 2009, con lo que respecta al diesel de bajo azufre (15 ppm), su introducción comenzó en el año 2007 y terminará en septiembre del 2009, esto indica una diferencia de cuatro años con respecto al mercado automotriz de Estados Unidos (Bazúa, Enrique, et. al., 2005).

Por lo que de llevarse a cabo las inversiones necesarias que requiere Pemex en el SNR y de acuerdo con el calendario propuesto en la figura 2.4 para el año 2009, se tendría disponibilidad de combustibles con UBA en todo el territorio.



1 ZMVM, ZMG, ZMM

2 Zona Fronteriza Norte

RP Resto del País

Fuente: NOM-086-SEMARNAT-SENER-SFCI-2005

Figura 2.4 Calendario de la introducción de combustibles con bajo contenido de azufre en México

2.3.3 Calidad de combustibles en el mundo

Debido a que el azufre es el elemento que más perjudica el funcionamiento de los sistemas anticontaminantes, su presencia en los combustibles se está regulando drásticamente en los países desarrollados (Bazúa, Enrique, et. al., 2005).

En los últimos años, Estados Unidos, la Unión Europea, Japón, Australia y otros países industrializados han emprendido acciones para reducir los límites máximos permisibles de emisiones de vehículos a través de la introducción de mejores tecnologías de control, en conjunto con la reducción del contenido de azufre en sus combustibles. En la tabla 2.8 se presenta la regulación del contenido de azufre para gasolina y diesel de los países mencionados anteriormente (Blumberg et al. 2003)

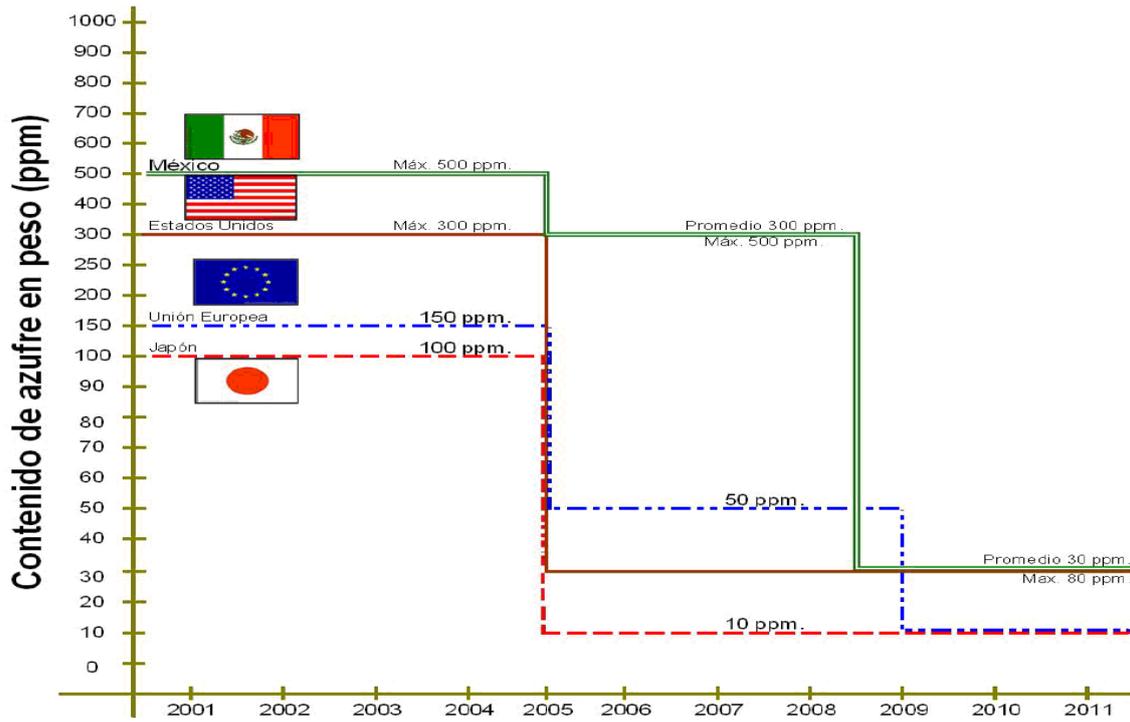
Tabla 2.8 Regulación del contenido de azufre para gasolinas y diesel

País	Regulación	Fecha	Límite de azufre (ppm)
Estados Unidos	Tier-2-gasolina	2006	80 (30 ppm prom)
	Vehículos pesados-diesel	2006	15
	Vehículos y maquinaria estacionarios-diesel	Propuesto para 2007 o 2010	15
Unión Europea	98/70/EC EURO4	2005	50
	Enmienda al 98/70/EC Incentivos en Bélgica, Dinamarca, Finlandia, Alemania, Países Bajos, Suecia, Suiza y el Reino Unido para la introducción temprana de combustibles de bajo y ultra bajo azufre.	2009	10 y 50
Japón	Regulaciones nacionales	2004	50
	Debido a incentivos, los combustibles de bajo azufre ya están disponibles en Tokio		50
Hong Kong	Incentivos nacionales para diesel de bajo azufre.	2000	50
	Regulación-gasolina	2001	150
Australia	Regulación gasolina	2005	150
	Regulación diesel	2006	50

Fuente: Blumberg et al., 2003

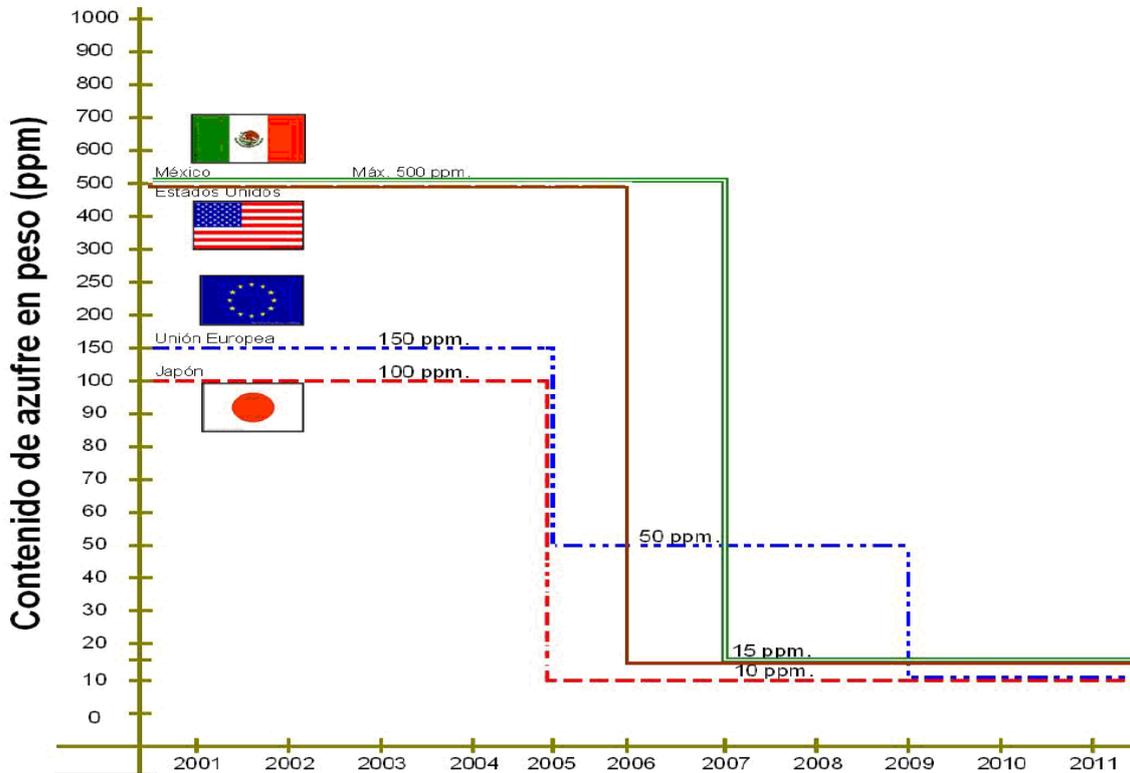
Sin embargo, la transición hacia combustibles con ultra bajo azufre (UBA), depende de la disponibilidad de recursos y tecnología con que cada país cuenta, para lograrlo puede existir una o varias etapas antes de llegar a la concentración de 10 ppm de azufre.

En la figura 2.5 y 2.6 se muestra las etapas de reducción del contenido de azufre en gasolinas y diesel respectivamente en Japón, la Unión Europea, Estados Unidos de Norteamérica y México para el periodo de 2001 a 2011 (Bazúa, Enrique, et. al., 2005).



Fuente: Centro Mario Molina, 2005.

Figura 2.5 Etapas de reducción del contenido de azufre en la gasolina



Fuente: Centro Mario Molina, 2005

Figura 2.6 Etapas de reducción del contenido de azufre en el diesel

2.4 Proyecto de calidad de combustibles

El proyecto de calidad de combustibles de Pemex Refinación busca reducir el contenido de azufre en combustibles como son la gasolina y el diesel considerando como objetivos principales ((SEMARNAT, INE y Pemex Refinación, 2006):

-Cumplir con la política energética y ambiental (en materia de azufre) del Ejecutivo Federal.

-Garantizar la oferta de combustibles automotores, de acuerdo con las tendencias y requerimientos del mercado.

-Coadyuvar en el mejoramiento de la calidad del aire y del nivel de vida de los mexicanos.

-Asegurar que Pemex Refinación permanezca como una empresa de clase mundial, con productos competitivos.

Por esta razón, el proyecto considera llevar a cabo modificaciones en el esquema actual de procesamiento del SNR (equipos o instalación de plantas). Para gasolinas se construirán plantas de postratamiento de las corrientes asociadas al proceso de craqueo catalítico; mientras que para diesel se construirán nuevas plantas de hidrot ratamiento de destilados intermedios y se modernizarán algunas existentes, dependiendo de sus condiciones físicas y de los requerimientos de operación a que serán sometidas (SEMARNAT, INE y Pemex Refinación, 2006).

Adicionalmente, se prevé la construcción de plantas de hidrógeno que tienen como propósito suministrar este gas al postratamiento de gasolinas catalíticas, plantas hidrodesulfuradoras de diesel, plantas recuperadoras de azufre que permitirán precipitar el azufre recuperado por el hidrot ratamiento para su almacenamiento y disposición así como plantas de tratamiento de gases de cola que coadyuvan a reducir las emisiones a la atmósfera de los gases residuales

El proyecto incluirá la ingeniería básica, de detalle, de procura y construcción de plantas mencionadas anteriormente, así como las adecuaciones necesarias para su integración con la infraestructura existente en cada refinería como son los enlaces de comunicación con sistemas de monitoreo y control existentes, ejecución de obras civil, eléctrica o mecánica relacionada, puesta en operación, calibración, pruebas de desempeño, capacitación y mantenimiento preventivo de dichas plantas.

Este proyecto está integrado por tres principales vertientes (SEMARNAT, INE y Pemex Refinación, 2006):

1. **Gasolina:** Construcción de 11 plantas de postratamiento
2. **Diesel:** Modernización de 18 plantas de destilados intermedios (diesel y turbosina) en las refinerías de:
 - Cadereyta (3)
 - Madero (2)
 - Minatitlán (1)
 - Salamanca (3)
 - Salina Cruz (4)
 - Tula (5)

Construcción de 4 hidrodesulfuradoras de diesel en las refinerías de:

- Cadereyta (1)
- Madero (1)
- Minatitlán (2)

3. **Servicios auxiliares:** Construcción de siete plantas secundarias asociadas al proyecto:

- Hidrógeno (4)
- Azufre (3)
- Generación de energía eléctrica (82 MW)

Para llevar a cabo este proyecto se planeó que durante el 2006 se desarrollarán las ingenierías básicas y en 2007 con recursos de Pidiregas (Proyectos de Infraestructura Diferidos en el Registro del Gasto), se iniciarán los proyectos de mejoramiento de gasolinas en Cadereyta, Salamanca, Tula para surtir en el 2009 las zonas metropolitanas ZMVM, ZMG, ZMM y se continuara con Madero, Salina Cruz y por último Minatitlán

En cuanto al diesel, en 2007 se planeo iniciarán los proyectos de modernización de hidrodesulfuradoras y la construcción de plantas nuevas (SEMARNAT, INE y Pemex Refinación, 2006).

2.4.1 Aspectos técnicos

En la producción de gasolina, la nafta catalítica contribuye entre el 30-40% del total del volumen y de 80-90% del total de azufre, el resto lo conforman productos de bajo azufre como el alquilado, isómeros, reformado y oxigenantes, entre otros.

Por lo anterior, la estrategia para la remoción de azufre gira alrededor del tratamiento de corrientes involucradas en la unidad de desintegración catalítica (FCC) y se propone el postratamiento, que implica la remoción del azufre contenido en la nafta catalítica mediante las plantas denominadas "hidrotratamiento de naftas".

Este tipo de tecnologías implica el tratamiento con hidrógeno de esta corriente. Sin embargo, se tiene una ligera pérdida de rendimiento y una disminución en el octano de la misma. Este proceso conlleva exclusivamente un costo por inversión y por incremento en el consumo de servicios auxiliares.

Con relación al diesel, con objeto de optimizar los recursos económicos y de infraestructura se propone lo siguiente (SEMARNAT, INE y Pemex Refinación, 2006):

- Modernización de las unidades existentes: Instalar platos de distribución más eficientes, cambiar e incrementar el volumen de catalizador, aumentar la pureza del hidrógeno en la sección de reacción, incrementar la presión de operación y disminuir el espacio velocidad dentro del reactor. Lo anterior implica mayores costos de producción por todas las modificaciones antes descritas y la demanda adicional de servicios auxiliares (vapor y electricidad principalmente). El incremento en los costos de producción sería de 106 a 124 millones de dólares al año para costos fijos, 1.8 cts. por litro para el diesel y 0.04 cts. por litro para gasolina. Mientras que los costos variables ascienden de 341 a 630 miles de millones de dólares (mmusd) al año, en pesos por litro es de 7.5 cts. para gasolina y 4 cts. para diesel.

- Adición de un tercer reactor a plantas hidrodesulfurizadas de destilados intermedios: dado que en el SNR se cuenta con una cantidad sustancial de aceite cíclico de la planta FCC y dado que las unidades existentes no podrían operar a presiones entre 90-100 bar para producción de diesel con 15 ppm de azufre a partir de dicha corriente, por tanto, es necesario adicionar un segundo reactor para eliminar el azufre de compuestos más complejos y resistente como son los tiofenos, ditiofenos, benzotiofenos, etc. El nuevo reactor operaría a mayor severidad, utilizaría otro tipo de catalizador (NiMo) resistente a la contaminación de compuestos con azufre y a elevadas presiones de operación. Este catalizador requiere de mayor hidrógeno para saturar los compuestos de aromáticos y como resultado de dicha saturación se mejora el número de cetano, se reduce la densidad y el contenido de poliaromáticos.
- Construcción de unidades de hidrotreatmento de destilados intermedios: Se plantea sustituir equipos existentes que por su estado físico no funcionarían con las presiones de operación requeridas 90-100 bares. Tal es el caso de los equipos de las refinerías de Cadereyta y Madero.

Adicionalmente, se prevé la construcción de plantas de hidrógeno que tienen como propósito suministrar este gas al postratamiento de gasolinas catalíticas y a las plantas hidrodesulfuradoras de diesel, plantas recuperadoras de azufre que permitirán producir azufre sólido del gas ácido recuperado del hidrotreatmento para su almacenamiento y venta, así como plantas de tratamiento de gases de cola que coadyuvan a reducir las emisiones a la atmósfera de los gases residuales.

2.4.2 Evaluación beneficio-costo del proyecto

Esta evaluación se realizó considerando inversión, costos de operación, incremento en el precio de la gasolina y el diesel, costos sociales y beneficios.

Inversión

La inversión que se requiere es de 2,697 mmusd (miles de millones de dólares), cifra compuesta por 2,382 mmusd para ingeniería de procura y construcción (IPC); 205 mmusd correspondientes a ingeniería básica, supervisión, administración y a la construcción de las primeras plantas y 110 mmusd, de intereses capitalizables. Donde los 2, 587 millones de dólares para IPC e ingenierías incluyen los costos de servicios auxiliares e integración, así como los correspondientes a las plantas nuevas de hidrógeno y azufre (SEMARNAT, INE y Pemex Refinación, 2006).

Costos de operación

Estos costos se dividen en variables y fijos. Donde los costos de operación variables consisten principalmente en los autoconsumos de combustibles y la logística adicional; mientras que los costos fijos consisten principalmente en mantenimiento, mano de obra, seguros y otros gastos generales.

Precios incrementales en gasolina y diesel

Debido a que la inversión y los costos de operación determinan el incremento de precios requerido para cada producto, considerando que Pemex Refinación no tendrá ningún beneficio, por lo que el valor presente neto para el organismo, incluyendo el financiamiento, es igual a cero utilizando una tasa de interés de 12%.

Por lo que el esquema propuesto considera que la inversión y el costo operacional incremental se recuperan en los primeros diez años y posteriormente el aumento de

precio sólo será para cubrir los costos de operación. Siendo el precio de la gasolina los primeros diez años de 8.9 y los siguientes diez años de 7.6 pesos por litro, mientras que para el diesel los primeros diez años el precio será de 30.5 pesos por litro y los siguientes diez años de 8.2 pesos por litro.

Beneficios

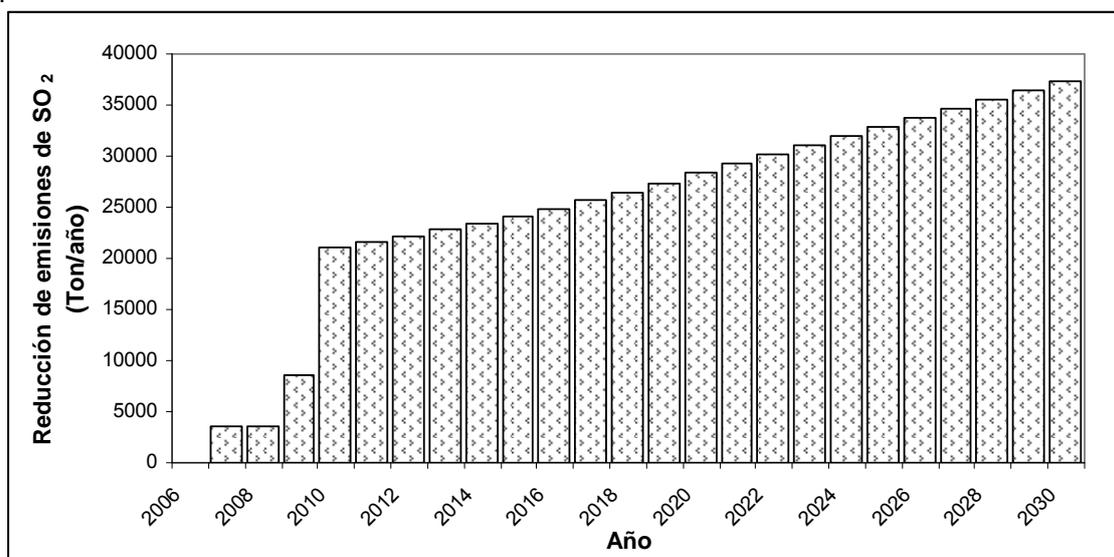
Los beneficios se clasifican básicamente en dos que son los beneficios en la calidad del aire y los beneficios en la salud por lo que a continuación se mencionara en que consiste cada uno de ellos con más detalle.

1) Beneficios en la calidad del aire

Para lograr mejoras en la calidad del aire a nivel nacional y por consiguiente en la salud pública y en la calidad de vida es necesaria la introducción de mejores tecnologías de control de emisiones vehiculares, cuyo funcionamiento eficiente requiere del suministro de gasolina y diesel con bajo contenido de azufre. Para tal efecto la Secretaría de Medio Ambiente, Energía y Economía elaboraron el proyecto de la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, asimismo Pemex Refinación registró ante la SHCP el proyecto de Calidad de combustibles (SEMARNAT, INE. Pemex Refinación, 2006).

Por otra parte, se consideraron las estimaciones que se realizaron proyectando la flota vehicular y los factores de emisión a nivel nacional de la base de datos de la empresa Melgar, A.C. para realizar un análisis de escenario (Melgar, 2004). Además para la proyección de esta información hasta el año 2030 se utilizó la metodología que ha desarrollado la Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal para realizar el inventario de emisiones de la ZMVM (GDF, 2000).

En la figura 2.7 se presentan las reducciones estimadas de emisiones de SO₂ para el periodo 2006-2030 que van de 3,490 Ton/año hasta 37,299 Ton/año para el año 2030. Al considerar la implementación del proyecto de Calidad de Combustibles de Pemex Refinación, es decir, de la reducción en el contenido de azufre en gasolina y diesel de uso vehicular y de acuerdo con la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, simultáneamente con la introducción de nuevas tecnologías vehiculares, para el periodo 2006-2030.



Fuente: INE 2006, elaboración propia.

Figura 2.7 Reducciones de las emisiones de SO₂ para el periodo del 2006-2030.

En la figura 2.7 se puede observar que los beneficios por la introducción de combustibles con bajo contenido de azufre y de mejores tecnologías vehiculares son inmediatos y se mantienen durante todo el período de análisis, incluso incrementándose con el tiempo.

2) Beneficios en la salud

El Instituto Nacional de Ecología (INE), la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) y Pemex Refinación realizó el “Estudio de evaluación socioeconómica del proyecto integral de calidad de combustibles” para evaluar el beneficio a la salud y los costos por introducir gasolinas y diesel de UBA y las nuevas tecnologías automotrices que utilizarían estos combustibles en México.

Esta evaluación la realizaron a nivel nacional y de acuerdo con la norma NOM-086-SENER-SEMARNAT-SCFI-2005, para el periodo del 2006 al 2030 cuantificando los efectos a la salud por la exposición de partículas suspendidas.

En términos de salud pública, la introducción de combustibles de bajo contenido de azufre significaría, para el periodo 2006-2030, que se evitarán 55,977 muertes, 165,874 casos de bronquitis crónica y 78,370,800 de días perdidos de trabajo y de actividad restringida, representando un beneficio monetario presente de 11.4 miles de millones de dólares americanos (SEMARNAT, INE. Pemex Refinación, 2006).

Estos beneficios se obtienen en la salud debido a la reducción de las emisiones de contaminantes atmosféricos, para tal efecto se utilizó la información disponible de estudios epidemiológicos para bronquitis crónica, mortalidad y días perdidos de trabajo y de actividad restringida.

Los métodos epidemiológicos utilizan las diferencias en la exposición a contaminantes atmosféricos de poblaciones humanas para evaluar las diferencias en las tasas de enfermedades o mortalidad por lo que en la tabla 2.9 se presentan los resultados obtenidos en beneficios a la salud (SEMARNAT, INE. Pemex Refinación, 2006).

Tabla 2.9 Beneficios en la salud por la introducción de combustibles de UBA y nuevas tecnologías vehiculares para 2006-2030

Año	Mortalidad total (Num. de casos)	Bronquitis crónica (Num. de casos)	Días perdidos de trabajo (Num. de casos)	Días de actividad restringida por enfermedades respiratorias (Num. de casos)
2006	0	0	0	0
2007	233	862	36,990	476,100
2008	253	928	39,120	508,400
2009	349	1,257	52,550	689,300
2010	636	2,266	93,090	1,232,000
2015	1,265	4,319	161,300	2,209,000
2020	2,323	7,379	255,200	3,563,000
2025	3,764	10,870	351,800	4,982,000
2030	5,701	14,600	449,800	6,461,000
Total 2006-2030	55,977	165,874	5,591,650	78,370,800

Fuente: INE, 2006

Cabe señalar, que las cifras de mortalidad total incluyen mortalidad prematura en adultos mayores de 30 años por causas cardiopulmonares, cáncer de pulmón y en

infantes por causas respiratorias así como el síndrome de muerte súbita infantil. Los resultados se muestran en la tabla 2.10.

Tabla 2.10 Mortalidad por la introducción de combustibles UBA y nuevas tecnologías vehiculares

Año	Cardiopulmonar (Num. de casos)	Cáncer de pulmón (Num. de casos)	Infantil por causas respiratorias (Num. de casos)	Infantil por síndrome de muerte súbita (Num. de casos)
2006	0	0	0	0
2007	207	15	11	0
2008	225	16	12	0
2009	311	22	16	1
2010	567	41	27	1
2015	1,136	82	45	2
2020	2,101	151	68	2
2025	3,429	244	88	3
2030	5,227	366	104	4

Fuente: INE, 2006.

Para determinar el valor económico de estos beneficios en la salud se siguieron metodologías de productividad perdida. Sin embargo, en el primer caso debido a la falta de estudios mexicanos, se utilizaron valores del meta-análisis realizado en Estados Unidos, ajustados al ingreso mexicano y en el segundo se utilizaron datos del único estudio llevado a cabo en México por Hammitt e Ibararán en el 2005.

Utilizando una tasa de descuento de 12% y realizando una evaluación social del proyecto se tiene que los costos del proyecto serían de \$4, 683 millones de dólares y los beneficios de \$11,373 millones de dólares. Esto significa que el valor presente neto es de \$6,690 millones de dólares, con un cociente de beneficio/costo igual a 2.4 Es decir, los beneficios sociales son dos veces mayores que los costos (SEMARNAT, INE. Pemex Refinación, 2006).

En el caso de Estados Unidos la Agencia de Protección Ambiente determinó que los beneficios en la salud humana y en el ambiente por la reducción del azufre eran 10 veces más elevados que los costos, con beneficios netos de \$86 mil millones de dólares. En Europa, los combustibles de ultra bajo azufre fueron considerados por sí solos, sin el beneficio adicional de normas de emisiones más estrictas. Ahí, el incremento en el rendimiento energético fue el principal beneficio, siendo este de 2 mil millones de dólares. Además el potencial para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero es un beneficio sustancial de los combustibles de bajo azufre (Blumberg et al., 2003).

2.5 Normatividad

En este apartado se mencionaran cuales son las normas que regulan las emisiones de SO₂ para evitar daños en la salud de la población y el ambiente así como la regulación de los combustibles para reducir las emisiones de las fuentes fijas y móviles considerando las normas antecedentes y vigentes . A continuación se mencionan los puntos más importantes que trata cada norma y finalmente se presenta en la tabla 2.13 un resumen de estas normas.

Las especificaciones consideradas en estas normas oficiales mexicanas permitirán que México logre un desarrollo sustentable mejorando la calidad del aire al incorporar las mejores tecnologías de control de emisiones vehiculares disponibles a nivel mundial (SEMARNAT, INE y Pemex Refinación, 2006).

2.5.1 NOM-022-SSA1-1993

Esta norma es un criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto al bióxido de azufre (SO₂) considerando un valor normado para la concentración de (SO₂) en el aire ambiental como medida de protección a la salud la población.

Debido a que el bióxido de azufre se genera tanto de fuentes naturales, como de la combustión de compuestos ricos en azufre, es hidrosoluble y al hidrolizarse da lugar a ácidos lo que le confiere sus características potencialmente agresoras. Esta combinación, bióxido de azufre/partículas suspendidas totales (SO₂/PST), en condiciones favorables para su acumulación y permanencia en la atmósfera, ha sido la responsable del incremento de la morbilidad y mortalidad en enfermos crónicos del corazón y vías respiratorias.

La NOM-022-SSA1-1993 establece el valor permisible para la concentración de bióxido de azufre en el aire ambiente considerando como campo de aplicación todo el territorio mexicano Por lo que la concentración de bióxido de azufre como contaminante atmosférico no debe rebasar el límite máximo de 0.13 ppm o lo que es equivalente a 341 µg/m³, en 24 horas una vez al año y 0.03 ppm (79 µg/m³) en una media aritmética anual, para protección a la salud de la población susceptible.

2.5.2 NOM-086-ECOL-1994

La NOM-086-ECOL-1994 en 1994 contribuyó a atenuar los grandes problemas de contaminación en el aire en las zonas urbanas del país, en especial de la Ciudad de México, en donde se lograron mejoras sustanciales a la calidad del aire, fundamentalmente como consecuencia de la eliminación del plomo en las gasolinas y el control de algunos compuestos. Por lo que se refiere al diesel para uso de automotores, se incorporaron mejoras en su calidad considerando una primera reducción en el contenido de azufre.

Debido a que las industrias y vehículos automotores que usan combustóleo, gasóleo industrial, diesel sin, desulfurado e industrial, gas natural, gas licuado de petróleo, gasolinas con y sin plomo, y turbosina, como combustible generan contaminantes, en los cuales se encuentran entre otros, las partículas, el monóxido de carbono, los óxidos de azufre y de nitrógeno, e hidrocarburos sin quemar o parcialmente quemados. Algunos de estos contaminantes primarios reaccionan entre sí o con sustancias presentes en la atmósfera, para formar otros contaminantes con características tóxicas.

Las especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles tienen como objeto disminuir significativamente las alteraciones del ambiente. Para la determinación de las especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles previstos en esta Norma, se tomó en consideración la Política Nacional de Combustibles y el esquema de producción de Petróleos Mexicanos, así como la reconversión necesaria de aquellos procesos que permitan garantizar la fabricación de combustibles de mejor calidad.

Once años después de su expedición se hace necesaria la actualización de la NOM-086-ECOL-1994 para incorporar los avances tecnológicos que permiten la protección al ambiente. A fin de proceder a la revisión de esta norma se inscribió en el Programa Nacional de Normalización desde el 2002 y después de un largo proceso de

liberaciones y consultas, el grupo de trabajo aprobó por consenso, el 6 de agosto del 2003, un anteproyecto de revisión de la NOM-086-ECOL-1994.

Por esta razón el anteproyecto de revisión de la norma fue presentado al Comité Consultivo de Normalización de Medio Ambiente y Recursos Naturales (COMARNAT) el 28 de noviembre de 2003. Asimismo, el anteproyecto se presentó ante la SHCP y la Oficina de Políticas Públicas de la Presidencia de la República, instancias que analizaron la conveniencia de aprobar el proyecto de calidad de combustibles de Pemex para permitir el suministro de combustibles con el contenido de azufre que estipulaba el anteproyecto de norma.

En el 2005, Pemex con el apoyo de SENER y SEMARNAT presentaron nuevamente el Proyecto de Calidad de Combustibles que fue aprobado para continuar con los procedimientos respectivos para su incorporación al Presupuesto de Egresos de la Federación en la modalidad de “Proyectos de Infraestructura Productiva de Largo Plazo”, PIDIREGAS.

2.5.3 NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005

La NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 determina las especificaciones de los combustibles fósiles para la protección al ambiente. Esta norma surge debido a los cambios en los esquemas de producción de Petróleos Mexicanos que incorpora avances en la mejora de la calidad de sus combustibles desde el punto de vista ambiental, que ha dejado de producir la gasolina Nova y ahora se produce la gasolina Premium.

Esta norma establece las especificaciones sobre protección ambiental que deben cumplir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se comercializan en el país se aplica en todo el territorio nacional y es de observancia obligatoria para los responsables de producir e importar los combustibles fósiles líquidos y gaseosos.

A continuación se menciona en la tabla 2.11 algunas especificaciones generales de la gasolina y en la tabla 2.12 se mencionan algunas especificaciones para el diesel. En estas tablas se considera el método de prueba correspondiente de la ASTM (American Society for Testing of Materials), en tanto se expiden las normas oficiales mexicanas o normas mexicanas correspondientes, también se considera Resto del País toda la extensión del territorio nacional excluyendo las Zonas Metropolitanas del Valle de México, de Guadalajara y de Monterrey y la Zona Fronteriza Norte se refiere a la zona noreste y pacífico.

Tabla 2.11 Especificaciones generales de las gasolinas

Propiedad	Método de prueba	Unidad	Pemex Premium	Pemex Magna
Peso específico a 20 °C	Procedimiento para densidad, densidad relativa o gravedad de petróleo crudo o productos de petróleo líquido por hidrómetro (ASTM D 1298-99e2)		Informar	Informar
Azufre mercaptánico	Análisis cualitativo de especies activas de azufre en combustibles y solventes (Prueba Doctor). (ASTM D 4952-02).	ppm en peso	Negativo 20 máximo	Negativo 20 máximo
Azufre	Determinación de S en productos de petróleo por espectroscopia de rayos X de fluorescencia por	ppm en peso	250 promedio 300	300 promedio 500 máximo ZMVM,ZMG,ZMM.

	dispersión de energía (ASTM D 4294-03). Determinación de azufre total en hidrocarburos ligeros (ASTM D 5453-05)		máximo	Octubre2008:30pro medio/80 máximo. Resto del país. Enero2009: 30pro medio/80 máximo.
--	--	--	--------	--

Tabla 2.12 Especificaciones del diesel

Propiedad	Método de prueba	Unidad	Pemex Diesel	Diesel (1)
Peso específico a 20 °C	Procedimiento para densidad, densidad relativa o gravedad de petróleo crudo o productos de petróleo líquido por hidrómetro (ASTM D 1298-99e2)		Informar	Informar
Índice de cetano	Cálculo del índice de cetano de combustibles destilados (ASTM 0976-04be1)		48 mínimo	40 mínimo
Azufre total	Determinación de S en productos de petróleo por espectroscopia de rayos X de fluorescencia por dispersión de energía (ASTM D 4294-03). Determinación de azufre total en hidrocarburos ligeros (ASTM D 5453-05)	ppm en peso	500 máximo Zona Fronteriza Norte: Enero 2007, 15 máximo ZMVM, ZMG, ZMM: Enero 2009, 15 máximo. Resto del país: Septiembre 2009, 15 máximo.	5000 máximo

(1)Producto para motores a diesel para servicio agrícola y marino. No debe utilizarse en motores a diesel para uso automotriz.

2.5.4 NOM-EM-148-SEMARNAT-2006

Debido a que la calidad del aire debe ser satisfactoria en todo el país para asegurar el bienestar de la población y el equilibrio ecológico y que, con este fin, las emisiones de contaminantes de la atmósfera deben ser reducidas y controladas; como lo establece la Norma Oficial Mexicana NOM-022-SSA1-1993.

Con base en la información de calidad del aire de la ciudad de Salamanca, Gto., y de los estudios realizados sobre la contaminación generada en el Municipio de Tula de Allende, Hgo., se ha detectado que en estas zonas se rebasa el límite establecido por la NOM-022-SSA1-1993 para el promedio diario más de 30 días al año, lo cual constituye una emergencia ambiental debido a que cada día fuera de norma aumenta la probabilidad de que la población susceptible presente impactos negativos en su salud por los riesgos atribuibles a la exposición a este contaminante.

Por lo que la emisión de esta Norma Oficial Mexicana de emergencia busca atenuar o eliminar un daño existente a la salud o bienestar de la población y al medio ambiente. Esta Norma Oficial Mexicana de Emergencia establece las especificaciones y requisitos para el proceso de recuperación de azufre de las corrientes de gas amargo de las refinerías de petróleo, con el fin de reducir las emisiones de SO₂ para mitigar sus impactos sobre la calidad del aire, la salud de las personas y los ecosistemas.

Asimismo, establece el método de prueba que debe seguirse para verificar su cumplimiento con base en un balance de azufre.

2.5.5 NOM-148-SEMARNAT-2006

La NOM-148-SEMARNAT-2006 de contaminación atmosférica, considera la recuperación de azufre proveniente de los procesos de refinación de petróleo con el fin de reducir las emisiones de compuestos de azufre a la atmósfera.

Esta Norma Oficial Mexicana aplica en todo el territorio nacional y es de observancia obligatoria para los responsables de la refinación del petróleo por lo que todas las corrientes que contienen los compuestos de azufre liberados en la refinación del petróleo y en los procesos de desulfurización asociados deben ser tratadas con el fin de recuperar el azufre y reducir la emisión de contaminantes a la atmósfera.

Por lo que la recuperación de azufre de las refinerías de petróleo deberá ser mayor o igual a 90% y para las refinerías que se instalen en fecha posterior a la entrada en vigor de esta Norma, deberá ser mayor o igual a 95%.

Para llevar a cabo estas acciones, cada refinería debe determinar y registrar en la bitácora a que hace referencia el artículo 17 del Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en Materia de Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera, la recuperación de azufre y la información necesaria para calcularla: fecha, volumen y peso específico de crudo y de otros insumos procesado por día y su concentración de azufre (S_T), volumen y peso específico de los diferentes productos petrolíferos obtenidos por día y concentración de azufre en ellos (S_P), azufre recuperado (S_R), azufre a quemadores (S_Q) y azufre enviado a comercialización respaldado con las notas de remisión correspondientes.

La evaluación de la conformidad será realizada por la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, por conducto de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente o los organismos de tercera parte acreditados y aprobados en los términos de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización.

La entidad a cargo de la evaluación de la conformidad verificará que en la bitácora esté registrada toda la información necesaria para obtener el balance de azufre, verificará que los análisis, mediciones y cálculos se han llevado a cabo siguiendo los procedimientos establecidos en la presente Norma y se han realizado por laboratorios debidamente acreditados. Además verificará la memoria de cálculo (balance de azufre) de la recuperación de azufre diaria y se verificará que el acumulado trimestral cumple como mínimo con el 90% que se especifica en la norma.

Una vez concluida la verificación, la entidad a cargo de la evaluación de la conformidad levantará un Acta de Verificación en la que hará constar los hechos u omisiones encontrados.

Tabla 2.13 Normas que regulan las emisiones de SO₂ así como la regulación de los combustibles para reducir las emisiones de fuentes fijas y móviles.

Norma	Descripción	Fecha de publicación
NADF-009-AIRE-2006	Establece los requisitos para elaborar el índice metropolitano de la calidad del aire.	29/11/2006
NOM-085-ECOL-1994	Para fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles sólidos, líquidos o gaseosos o cualquiera de sus combinaciones, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de humos, partículas suspendidas totales, bióxido de azufre y óxidos de nitrógeno y los requisitos y condiciones para la operación de los equipos de calentamiento indirecto por combustión; así como los niveles máximos permisibles de emisión de bióxido de azufre en los equipos de calentamiento directo por combustión. Exceptuando las plantas de desintegración catalíticas, las plantas recuperadoras de azufre y los procesos de calentamiento directo que producen bióxido de azufre.	12/02/1994
NOM-086-SEMARNAT-1994	Contaminación atmosférica. Especificaciones de protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles.	11/04/1997
NOM-086-SEMARNT-SENER-SCFI-2005	Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental.	11/02/2006
NOM-022-SSA1-1994	Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto al bióxido de azufre (SO ₂). Valor normado para la concentración de bióxido de azufre (SO ₂) en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población.	23/12/1994
NOM-038-ECOL-1993	Establece los métodos de medición para determinar la concentración de bióxido de azufre en el aire ambiente y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición.	18/10/1993
NOM-EM-148-SEMARNAT-2006,	Contaminación atmosférica. Refinerías de petróleo. Recuperación de azufre.	03/04/2006
NOM-148-SEMARNAT-2006,	Contaminación atmosférica. Recuperación de azufre proveniente de los procesos de refinación del petróleo.	28/11/2007

CAPÍTULO 3.- METODOLOGÍA

3.1 Desarrollo de la metodología

En esta etapa se mencionará como se realizara el balance de azufre en cada una de las refinerías de México que compone el Sistema Nacional de Refinación (SNR) como son las refinerías de Cadereyta, Madero, Minatitlán, Salamanca, Salina Cruz y Tula

Esto se llevó a cabo considerando la NOM-148-SEMARNAT-2006 “Contaminación atmosférica. Recuperación de azufre proveniente de los procesos de refinación de petróleo” que entró en vigor el miércoles 28 de noviembre de 2007.

Esta norma aplica en todo el territorio nacional y es de observancia obligatoria para los responsables de la refinación del petróleo, considerando todas las corrientes que contienen azufre deben ser tratadas con el fin de recuperar el azufre y reducir la emisión de compuestos de azufre a la atmósfera.

La norma indica que la recuperación de azufre de las refinerías de petróleo deberá ser mayor o igual a 90% a más tardar en las fechas que se indican a continuación en la tabla 3.1. Sin embargo ha habido un retraso en la construcción de plantas recuperadoras de azufre en las refinerías del SNR.

Por otro lado la recuperación de azufre de refinerías que se instalen en fecha posterior a la entrada en vigor de esta Norma, deberá ser mayor o igual a 95%.

Tabla 3.1 Fecha en que las refinerías deben cumplir con un 90% de recuperación de azufre.

Fecha de entrada en vigor de la NOM-148-SEMARNAT-2006	Refinería/Ubicación
28 de noviembre del 2007	Refinería “Ing. Héctor R. Lara Sosa” ubicada en Cadereyta. Refinería “Francisco I Madero” ubicada en Madero. Refinería “Miguel Hidalgo” ubicada en Tula.
1 de marzo del 2008	Refinería “Ing. Antonio M. Amor” ubicada en Salamanca, Gto.
1 de enero del 2010	Refinería “Ing. Antonio Dovalí Jaime” ubicada en Salina Cruz. Refinería “Gral. Lázaro Cárdenas” ubicada en Minatitlán.

Para realizar el balance de azufre se consideran los siguientes parámetros como son: azufre total en crudo y otros insumos (S_T), azufre en productos (S_P), azufre a quemadores y oxidadotes (S_Q) y azufre recuperado (S_R); por lo tanto a continuación se explicará con mayor detalle en que consiste cada uno de estos parámetros.

Azufre total (S_T): Es la cantidad de azufre contenida en el crudo y otros insumos que se procesan en la refinería. Donde, se considera otros insumos a los productos intermedios que se reciben en la refinería para su proceso, estos son el diesel amargo, diluyente de combustóleo, gasóleo ligero primario, HDD-5, gasolina amorfa, gasolina base Magna Sin, kerosina ligera, gasóleos de vacío, HDR, gasolina Premium.

Para obtener este valor de azufre total en toneladas por día, se multiplica por el volumen de crudo u otros insumos procesado en un día y después se multiplica por su peso específico y por la concentración promedio de azufre en peso.

Considerando que el peso específico y el contenido de azufre en el crudo en otros insumos y en los diversos productos se determinan mediante el muestreo y análisis en el laboratorio o en línea, conforme a los métodos de prueba establecidos en las normas oficiales mexicanas correspondientes.

Azufre en productos (S_P): Es la cantidad de azufre contenida en los diversos productos petrolíferos terminados, intermedios y combustibles que se producen en la refinería

En cada refinería varía la cantidad así como los productos que elaboran y contienen cierta cantidad de azufre entre los que podemos encontrar: Pemex Magna Oxigenada, Pemex Magna, Pemex Premium, Pemex Diesel 500, Pemex Diesel 300, turbosina, combustóleo 4%, combustóleo 2%, autoconsumo, asfalto, materia prima para negro de humo, gasolina catalítica, gasolina estabilizada, gasóleo ligero, diluyente de combustóleo, gasóleos de vacío.

Para obtener el azufre en cada producto se multiplica el volumen producido en un día por su peso específico y por la concentración promedio en peso de azufre; posteriormente los resultados parciales para cada producto se suman para determinar el total de azufre en productos.

Azufre recuperado (S_R): Es la cantidad de azufre elemental que se obtiene en las plantas recuperadoras de azufre que son las instalaciones empleadas para transformar compuestos de azufre en azufre elemental y que al ser recuperado deja de emitirse a la atmósfera.

Los compuestos de azufre no recuperados pasan al oxidador térmico que es un equipo de combustión a fuego directo que forma parte de la planta recuperadora de azufre cuya función es la oxidación de los compuestos de azufre a bióxido de azufre antes de ser liberados a la atmósfera.

Esta cantidad de azufre recuperado se determina cada 24 horas por medición directa en el almacén de producto; en el caso de fosas de almacenamiento de azufre, se determina mediante un sistema de medición de nivel electrónico o manual; donde se toma en cuenta la geometría de la fosa, la temperatura y la densidad para calcular el peso del azufre recuperado, en toneladas por día. En caso de haber extracciones de azufre para su envío a comercialización, se debe considerar el peso del azufre extraído en ese mismo periodo.

Azufre a quemadores y oxidadores térmicos (S_Q): Es la cantidad de azufre que no fue posible recuperar y se emite a la atmósfera en forma de bióxido de azufre (SO_2) a través de los quemadores de campo que son dispositivos de seguridad que se utilizan para quemar los gases o líquidos que se envían a desfogue de las plantas de proceso durante las operaciones de arranque, situaciones de emergencia o paros programados y oxidadores térmicos de la refinería.

Se puede determinar por medición directa o por medición indirecta con base en el balance de azufre el cual considera el azufre total, el azufre recuperado y el azufre en productos, como indica la ecuación 9.

$$S_Q = S_T - S_P - S_R \quad \text{Ec. (9)}$$

Por lo tanto, el balance de materia de azufre en refinería se expresa de acuerdo a la ecuación 10 y se ejemplifica en la figura 3.1.

$$S_T = S_P + S_R + S_Q \quad \text{Ec. (10)}$$

Para expresar el porcentaje de azufre recuperado se considera la diferencia entre el azufre total y el azufre que queda en productos ($S_T - S_P$), tal como lo indica la ecuación 11

$$\text{Recuperación (\%)} = 100\% [S_R / (S_T - S_P)] \quad \text{Ec. (11)}$$

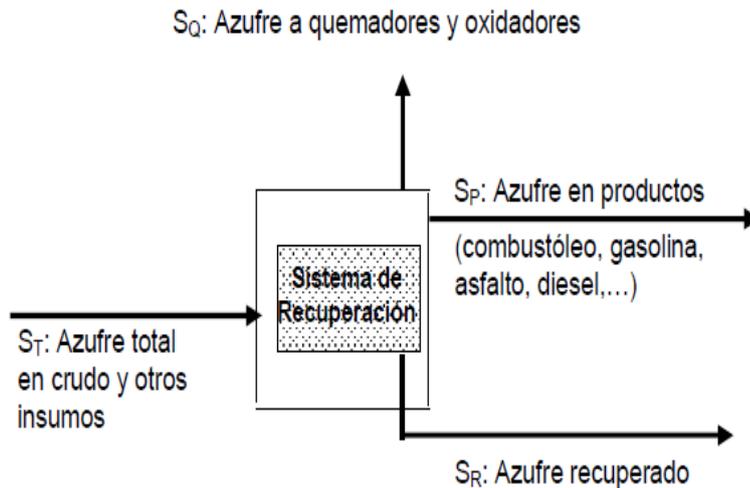


Figura 3.1 Balance de materia de azufre en refinería

Por otra parte para la obtención de la recuperación acumulada trimestral no se consideran los valores de los balances diarios obtenidos durante las siguientes condiciones:

- a. Contingencias que impliquen la salida de operación del sistema de reducción de emisiones, operaciones de paro de la planta recuperadora para mantenimiento y cambios de catalizador, así como operaciones de estabilización durante el arranque de la planta, siempre que no excedan de 360 horas (15 días) en un periodo de un año calendario.
- b. Reparación mayor de las plantas recuperadoras de azufre, siempre que no excedan de 30 días naturales en un periodo de dos años.
- c. En caso de paros o fallas en las plantas recuperadoras de azufre por causas no previstas en la presente Norma, se dará aviso a la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA) del paro y reinicio de operaciones.

3.2 Metodologías analíticas

Además como ya se mencionó antes el peso específico y el contenido de azufre en el crudo en otros insumos y en los diversos productos se determina mediante el muestreo y análisis en el laboratorio o en línea, conforme a los métodos de prueba establecidos en las normas oficiales mexicanas correspondientes. Sin embargo, en tanto no se publiquen éstas, se podrán emplear los métodos de prueba indicados a continuación.

- 1.- ASTM D 4294-03 Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry (Método de prueba estándar para azufre en productos de petróleo por espectrometría de rayos X de fluorescencia por dispersión de energía).

2. - ASTM D 7039-04 Standard Test Method for Sulfur in Gasoline and Diesel Fuel by Monochromatic Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (Método de prueba estándar para azufre en gasolina y diesel por espectrometría de rayos X de fluorescencia por dispersión de longitud de onda monocromática).

3.- ASTM D7041-04 Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuel and Oils by Online Gas Chromatography with Flame Photometric Detection (Método de prueba estándar para determinación de azufre total en hidrocarburos ligeros, combustible para motor y aceites por cromatografía de gases en línea con detección fotométrica de flama).

4.-UOP method 9-85: Hydrogen sulfide in gases by the Tutwiler method (Ácido sulfhídrico en gases por el método de Tutwiler).

3.3 Análisis estadística

Para poder presentar los datos que fueron proporcionados mediante la solicitud número 1857600066308 requerida a Pemex Refinación mediante el Instituto Federal de Acceso a la Información (IFAI), se utilizó la media ya que los datos estaban registrados por día, lo que se hizo fue ocupar la media por mes para posteriormente calcular la media de todos los meses que se tenía registrado y se calculó la desviación estándar.

A continuación se menciona en que consiste la media y la desviación estándar

La media es la medida de tendencia central más utilizada y puede definirse como el promedio aritmético de una distribución. Se simboliza como \bar{X} y es la suma de todos los valores dividida entre el número de casos. Es una medida solamente aplicable a mediciones por intervalo o de razón. Carece de sentido para variables medidas en un nivel nominal u ordinal. Su fórmula es:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_k}{N} = \frac{\sum X}{N}$$

Por otra parte, la desviación estándar o típica es el promedio de desviación de las puntuaciones con respecto a la media. Esta medida se expresa en las unidades originales de medición de la distribución. Se interpreta en relación con la media. Cuanto mayor sea la dispersión de los datos alrededor de la media, mayor será la desviación estándar. Se simboliza con la s o la sigma minúscula σ y su fórmula esencial es:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{N}}$$

Esto es la desviación de cada puntuación respecto a la media se eleva al cuadrado, se suman todas las desviaciones cuadradas, se divide entre el número total de puntuaciones y a esta división se le saca raíz cuadrada.

La desviación estándar se interpreta como cuánto se desvía en promedio, de la media un conjunto de puntuaciones y solo se utiliza en variables medidas por intervalos o de razón.

CAPÍTULO 4.- RESULTADOS

En esta etapa se mostrará y analizará el balance de azufre en cada refinería, los datos se obtuvieron mediante la solicitud número 1857600066308 requerida a Pemex Refinación mediante el Instituto Federal de Acceso a la Información (IFAI), se presentan por orden alfabético de acuerdo al nombre de cada refinería.

4.1 Balance de Materia de Azufre

4.1.1 Cadereyta

Los datos que se muestran a continuación son del periodo de enero a septiembre de 2008. Se empezó por analizar las entradas y salidas de azufre en la refinería para posteriormente conocer la infraestructura con la que cuenta y finalmente obtener el balance de azufre en la refinería de "Ing. Héctor R. Lara Sosa" de Cadereyta, N. L.

CORRIENTES DE ENTRADA: En la Tabla 4.1 se muestra el azufre total contenido en el crudo y otros insumos que se procesa en la refinería.

Tabla 4.1 Producción y cantidad de azufre en las corrientes de entrada en la refinería Ing. Héctor R. Lara Sosa en el 2008

Periodo	Crudo procesado (MBIs)	Azufre en el crudo procesado (Tons)	Otros insumos (MBIs)	Azufre en otros insumos (Tons)
01-31 ENE	214.50	748.10	25.70	0.90
01-29 FEB	204.70	669.70	28.80	19.80
01-30 ABR	213.10	704.80	27.20	10.60
01-31 MAY	227.40	765.46	34.30	1.29
01-30 JUN	133.10	465.70	40.50	2.10
01-31 JUL	217.10	749.60	48.00	1.80
01-31 AGO	220.30	771.70	22.60	0.90
01-30 SEP	215.60	754.50	17.00	0.80
MEDIA	205.73	703.70	30.51	4.77
DES EST.	30.04	102.05	10.02	6.90

Como se puede observar en la tabla 4.1 la cantidad de crudo que se procesa es de 205.73 ± 30.04 MBIs los cuales contiene 703.70 ± 102.05 Tons de azufre, mientras que de otros insumos se procesa 30.51 ± 10.02 MBIs con 4.77 ± 6.90 Tons de azufre. Dando como resultado un azufre total de 708.47 ± 101.08 Tons de azufre donde el 99.31% proviene del crudo y solo el 0.69% de otros insumos.

CORRIENTES DE SALIDA

Las corrientes de salida en el balance de azufre son básicamente 3, estas son el azufre en productos, el azufre recuperado y el azufre a quemadores y oxidadores. La producción y cantidad de azufre presente en los productos petrolíferos se muestra en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Producción y cantidad de azufre en los productos que se producen en la refinería Ing. Héctor R. Lara Sosa

PRODUCTOS	Producción (MBIs)	Azufre (Tons)
Gas Licuado	5.67	0.18
Gasolinas	82.87	6.89

Intermedios	89.30	4.78
Residuales	16.15	94.75
Residuos	3.22	173.23
Autoconsumo	2.71	12.29
Variación de inventario	0.00	19.31
TOTAL	199.91	

En esta refinería se toma en cuenta el movimiento de inventario como un producto debido a que en este término se considera la variación de inventario en productos por lo que este es de un gran rango discreto y puede en algún momento tomar valores negativos. En la tabla 4.2 se muestra que el azufre en productos para el período de enero a septiembre de 2008 es de 311.41 Tons de azufre con una producción de 199.91 MBIs de productos.

En la figura 4.1 se puede observar los productos que se elaboraron en la refinería Ing. Héctor R. Lara Sosa durante el periodo de enero a septiembre de 2008, donde se muestra que los productos con mayor contenido de azufre son residuos con 56%, residuales con 30% y variación de inventario con 6% del azufre contenido en productos.

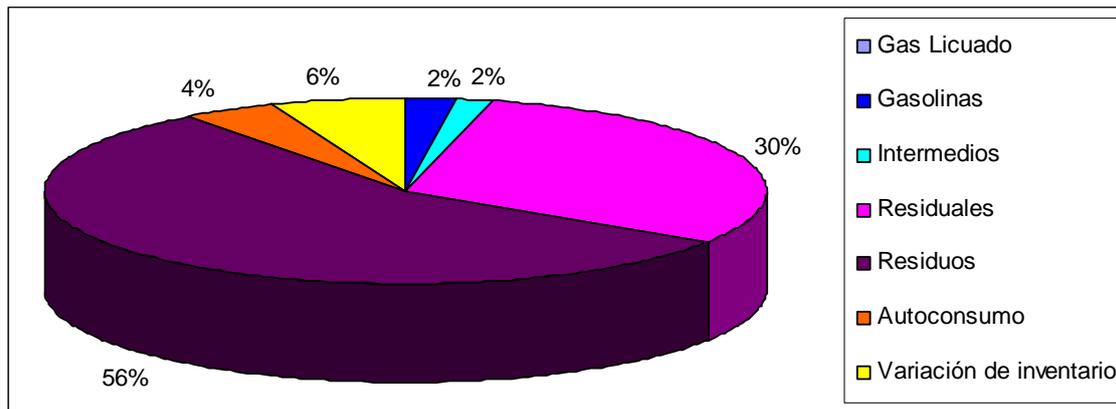


Figura 4.1 Porcentaje de azufre de los productos elaborados en la refinería Ing. Héctor R. Lara Sosa durante el 2008

Para la recuperación de azufre la refinería Ing. Héctor R. Lara Sosa cuenta actualmente con seis plantas de azufre con diferentes capacidades como se muestra en la tabla 4.3; sin embargo la planta de azufre-2 se encuentra fuera de operación y en proceso de baja por lo que la capacidad total con la que cuenta la refinería de Cadereyta es de 560 Tons con una eficiencia de sus plantas de recuperación de azufre de 92 al 95%.

Tabla 4.3 Capacidad de las plantas de recuperación de azufre en la refinería de Cadereyta

Planta	Capacidad (Ton/Día)
Azufre-1	80
Azufre-3	120
Azufre-4	120
Azufre-5	120
Azufre 6	120
Azufre-2(*)	40

Por otra parte, se planea la construcción de una planta de recuperación de azufre de 120 Ton/día para recuperar 117.8 Ton/día de azufre y la cual tendrá un costo de 60.2 mil millones de dólares (IFAI y Pemex Refinación, 2008). La tabla 4.4 muestra la cantidad de azufre recuperado en Ton/día y porcentaje para cada mes y durante el periodo de enero a septiembre de 2008.

Tabla 4.4 Cantidad y porcentaje de azufre recuperado en la refinería Ing. Héctor R. Lara Sosa en el 2008

Periodo	Azufre recuperado (Tons)	Azufre recuperado (%)
01-31 ENE 2008	394.10	74.81
01-31 MAR 2008	377.70	91.54
01-30 ABR 2008	393.90	91.69
01-31 MAY 2008	372.80	91.90
01-30 JUN 2008	236.00	90.35
01-31 JUL 2008	312.10	91.90
01-31 AGO 2008	346.90	91.29
01-30 SEP 2008	395.20	93.87
ENE-SEP 2008	353.59	89.67

Como se puede ver en la tabla 4.4 se muestra que la recuperación de azufre es de 353.59 Tons de azufre lo cual representa el 89.67 % de azufre recuperado por lo tanto la refinería se encuentra en un porcentaje aceptable para cumplir con el porcentaje de recuperación que pide la NOM-148-SEMARNAT-2006 que es de 90%.

Por otra parte se muestra en la tabla 4.5 la cantidad de azufre que es enviada a quemadores y oxidadores térmicos que es de 30.98 Tons, mientras que las emisiones de bióxido de azufre se componen de las emisiones de las chimeneas de la refinería, los gases a desfogue y chimeneas FCC, dando un total de 62.01 Tons de emisiones de SO₂.

Tabla 4.5 Cantidad de azufre enviada a quemadores y a la atmósfera en la refinería Ing. Héctor R. Lara Sosa en el 2008

Emisiones SO ₂ gases a desfogue y chimeneas FCC (Tons)	Emisiones SO ₂ chimeneas plantas de azufre (Tons)	Emisiones SO ₂ totales (Tons)	Azufre enviado a quemadores y oxidadores (Tons)	Periodo
43.50	25.90	69.40	34.60	01-31 ENE
43.80	23.00	66.80	33.40	01-29 FEB
41.70	29.20	70.90	35.40	01-30 ABR
35.90	29.80	65.70	32.80	01-31 MAY
26.70	23.40	50.10	25.00	01-30 JUN
33.70	21.60	55.30	27.60	01-31 JUL
41.80	24.60	66.40	33.20	01-31 AGO
33.40	18.10	51.50	25.80	01-30 SEP
37.56	24.45	62.01	30.98	ENE-SEP

A continuación en la figura 4.2 se muestra el balance de azufre general promedio que se obtuvo durante el periodo de enero a septiembre de 2008 en la refinería de Ing. Héctor R. Lara Sosa de Cadereyta, N. L.

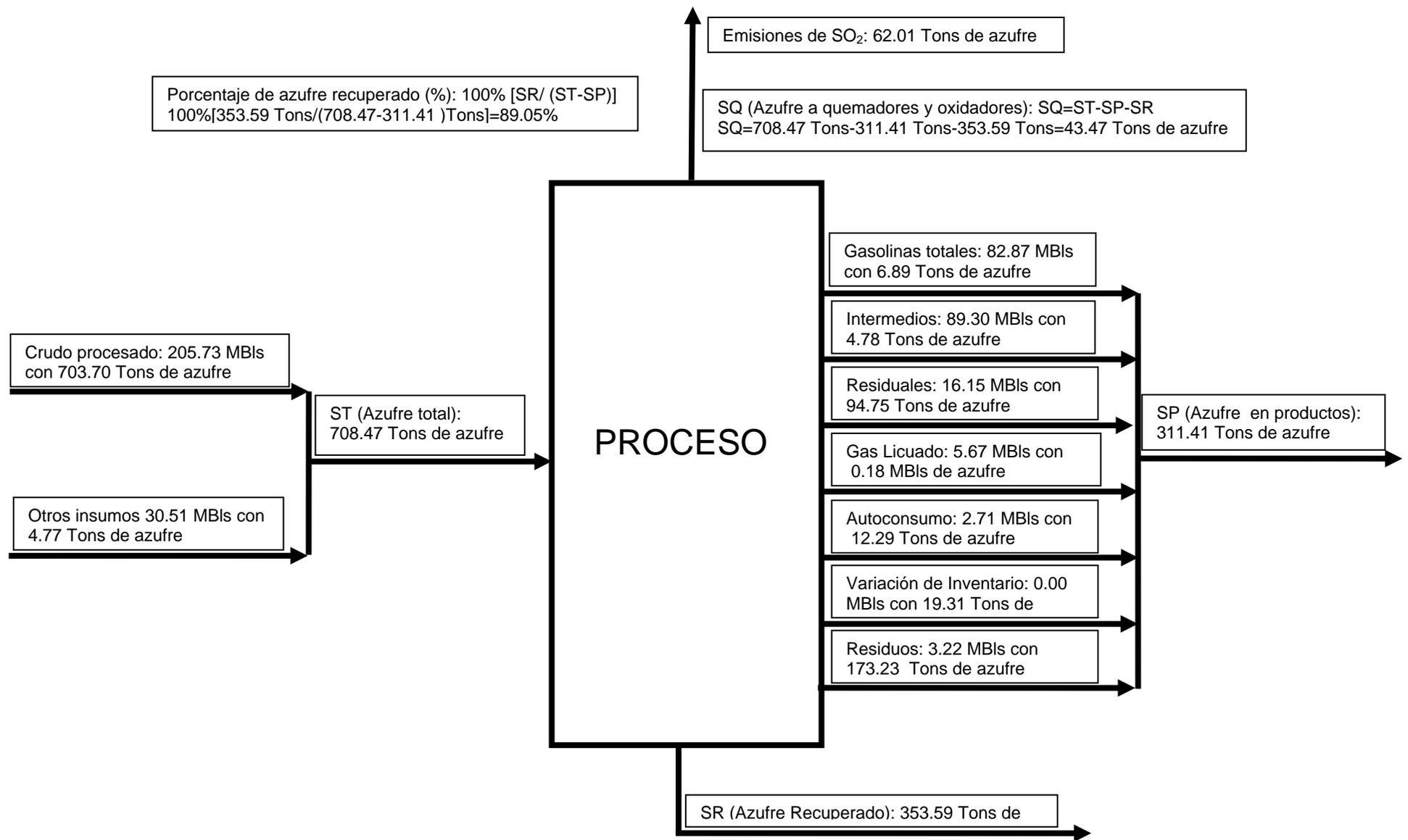


Figura 4.2 Balance de azufre en la refinería Ing. Héctor R. Lara Sosa de Cadereyta, Nuevo León en el 2008

4.1.2 Madero

Los datos que se muestran a continuación son del periodo de febrero a septiembre de 2008. Se empezó por analizar las entradas y salidas de azufre en la refinería para posteriormente conocer la infraestructura con la que cuenta y finalmente obtener el balance de azufre en la refinería Francisco I. Madero de Cd. Madero, Tamaulipas.

CORRIENTES DE ENTRADA

En la tabla 4.6 se muestra el azufre total contenido en el crudo y otros insumos que se procesan en la refinería. Se considera como otros insumos a los productos intermedios que se reciben en la refinería para su proceso, estos son el diesel amargo, diluyente de combustóleo, gasóleo ligero primario, HDD-5, gasolina amorfa, gasolina base Magna Sin, Kerosina ligera, gasóleos de vacío, HDR, Gasolina Premium.

Tabla 4.6 Producción y cantidad de azufre en las corrientes de entrada en la refinería Francisco I. Madero del 2008

Periodo	Crudo procesado (BPD)	Azufre en el crudo procesado (Ton/día)	Otros insumos (BPD)	Azufre en otros insumos (Ton/día)
01-29 FEB	163,695	672.32	17,155	39.43
01-31 MAR	155,016	649.98	0	29.73
01-30 ABR	149,064	642.82	13,633	19.34
01-31 MAY	151,840	643.62	20,032	45.47
01-30 JUN	158,906	698.23	0	29.51
01-31 JUL	148,690	655.46	15,676	25.12
01-31 AGO	104,858	458.45	30,073	62.22
01-30 SEP	163,219	745.98	2,771	1.14
MEDIA	149,411	645.86	12,418	31.49
DES EST.	18,928	83.42	10,728	18.20

Como se puede observar en la tabla 4.6 la cantidad de crudo que se procesa es de $149,411 \pm 18,928$ BPD los cuales contiene 645.86 ± 83.42 Ton/día de azufre, mientras que de otros insumos se procesa $12,418 \pm 10,728$ BPD con 31.49 ± 18.20 Ton/día de azufre. Dando como resultado un azufre total de 677.35 ± 69 Ton/día de azufre donde el 95% proviene del crudo y solo el 5% de otros insumos.

CORRIENTES DE SALIDA

Las corrientes de salida en el balance de azufre son básicamente 3, estas son el azufre en productos, el azufre recuperado y el azufre a quemadores y oxidadores.

La producción y cantidad de azufre presente en los productos petrolíferos se muestra en la tabla 4.7 donde se encontró que a lo largo de este periodo de febrero a septiembre de 2008 se tuvieron algunas variaciones con respecto a los productos que se produjeron.

Tabla 4.7 Producción y cantidad de azufre en los productos que se produjeron en la refinería Francisco I. Madero en el 2008

PRODUCTOS	Producción (BPD)	Azufre (Ton/día)	Azufre (% en peso)
Gasolina Magna	56,302	5.17	0.067
Gasolina Premium	9,582	0.02	0.002
Turbosina	5,614	0.04	0.007
Pemex Diesel	40,327	2.03	0.038
Diesel Primario	8,355	17.69	1.541
Diluyente	5,356	17.14	2.115

Gasolina de coque	356	0.33	0.800
Combustóleo	9,757	61.62	3.961
M.P. Negro de Humo	2,409	14.05	3.358
Asfalto	3,995	33.69	5.140
Coque	1,960	171.86	6.577
Autoconsumo		31.94	
Intermedio 15	456	2.44	3.467
Variación de inventario	16,821	40.76	
TOTAL	161,288	398.79	

En la tabla 4.7 se muestra que el azufre en productos para el período de febrero a septiembre de 2008 es de 371.46 Ton/día de azufre con una producción de 161,288 BPD de productos.

En la figura 4.3 se puede observar los productos que se elaboraron en la refinería Francisco I. Madero durante el periodo de febrero a septiembre de 2008, donde se muestra que los productos con mayor contenido de azufre son el coque con un 48% y el combustóleo con 17%.

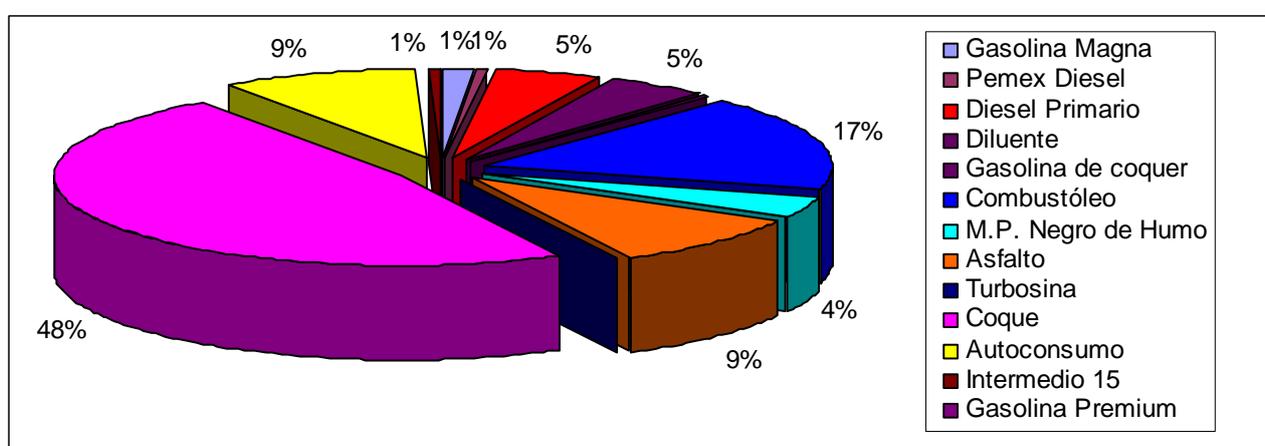


Figura 4.3 Porcentaje de azufre de los productos elaborados en la refinería Francisco I. Madero durante el 2008

Para la recuperación de azufre la refinería de Madero cuenta actualmente con una planta de azufre con cuatro trenes, donde cada tren tiene una capacidad de 150 ton/día dando una capacidad a la planta de 600 ton/día. Sin embargo, se planea la construcción de una planta de recuperación de azufre de 150 Ton/día para recuperar 57 Ton/día de azufre y la cual tendrá un costo de 68.8 mil millones de dólares (IFAI y Pemex Refinación, 2008).

La tabla 4.8 muestra la cantidad de azufre recuperada en Ton/día y en porcentaje de acuerdo a la ecuación 4.1 para cada mes y durante el periodo de febrero a septiembre de 2008.

$$\text{Recuperación (\%)} = 100\% \left[\frac{S_R}{(S_T - S_P)} \right] \dots \dots \dots \text{ecuación (4.1)}$$

Tabla 4.8 Cantidad y porcentaje de azufre recuperado en la refinería Francisco I. Madero en el 2008

Periodo	Azufre recuperado (Ton/día)	Azufre recuperado (%)
01-29 FEB 2008	267.15	88.88
01-31 MAR 2008	249.99	81.65
01-30 ABR 2008	272.95	94.15
01-31 MAY 2008	305.78	89.89
01-30 JUN 2008	328.74	91.50
01-31 JUL 2008	291.32	91.51
01-31 AGO 2008	197.78	91.48

01-30 SEP 2008	291.12	91.99
PROMEDIO	275.60	90.13

Como se puede ver en la tabla 4.8 la recuperación de azufre es de 275.60 Ton/día de azufre lo cual representa el 90.13% de azufre recuperado, lo cual muestra que la refinería se encuentra cumpliendo la NOM-148-SEMARNAT-2006 "Contaminación atmosférica. Recuperación de azufre proveniente de los procesos de refinación de petróleo" que indica que la recuperación de azufre de las refinерías de petróleo deberá ser mayor o igual a 90%.

Por otra parte se muestra en la tabla 4.9 la cantidad de azufre que es enviada a quemadores y oxidadores térmicos así como la cantidad de bióxido de azufre que es emitido a la atmósfera.

Tabla 4.9 Cantidad de azufre enviada a quemadores y a la atmósfera en la refinería Francisco I. Madero en el 2008

Emisiones SO ₂ (Ton/día)	Azufre enviado a quemadores y oxidadores (Ton/día)	Periodo
65.98	32.99	01-29 FEB 2008
112.37	56.18	01-31 MAR 2008
33.89	16.95	01-30 ABR 2008
68.22	34.11	01-31 MAY 2008
61.09	30.55	01-30 JUN 2008
54.14	27.06	01-31 JUL 2008
36.83	18.41	01-31 AGO 2008
50.63	25.31	01-30 SEP 2008
60.39	30.20	PROMEDIO

La cantidad de azufre que no fue posible recuperar y que se emitió a la atmósfera en forma SO₂ fue de 60.39 Ton/día mientras que la cantidad de azufre enviada a quemadores y oxidadores fue de 30.20 ton/día.

A continuación en la figura 4.4 se muestra el balance de azufre general promedio que se obtuvo durante el periodo de febrero a septiembre de 2008 en la refinería de Francisco I. Madero" de Cd. Madero Tamaulipas.

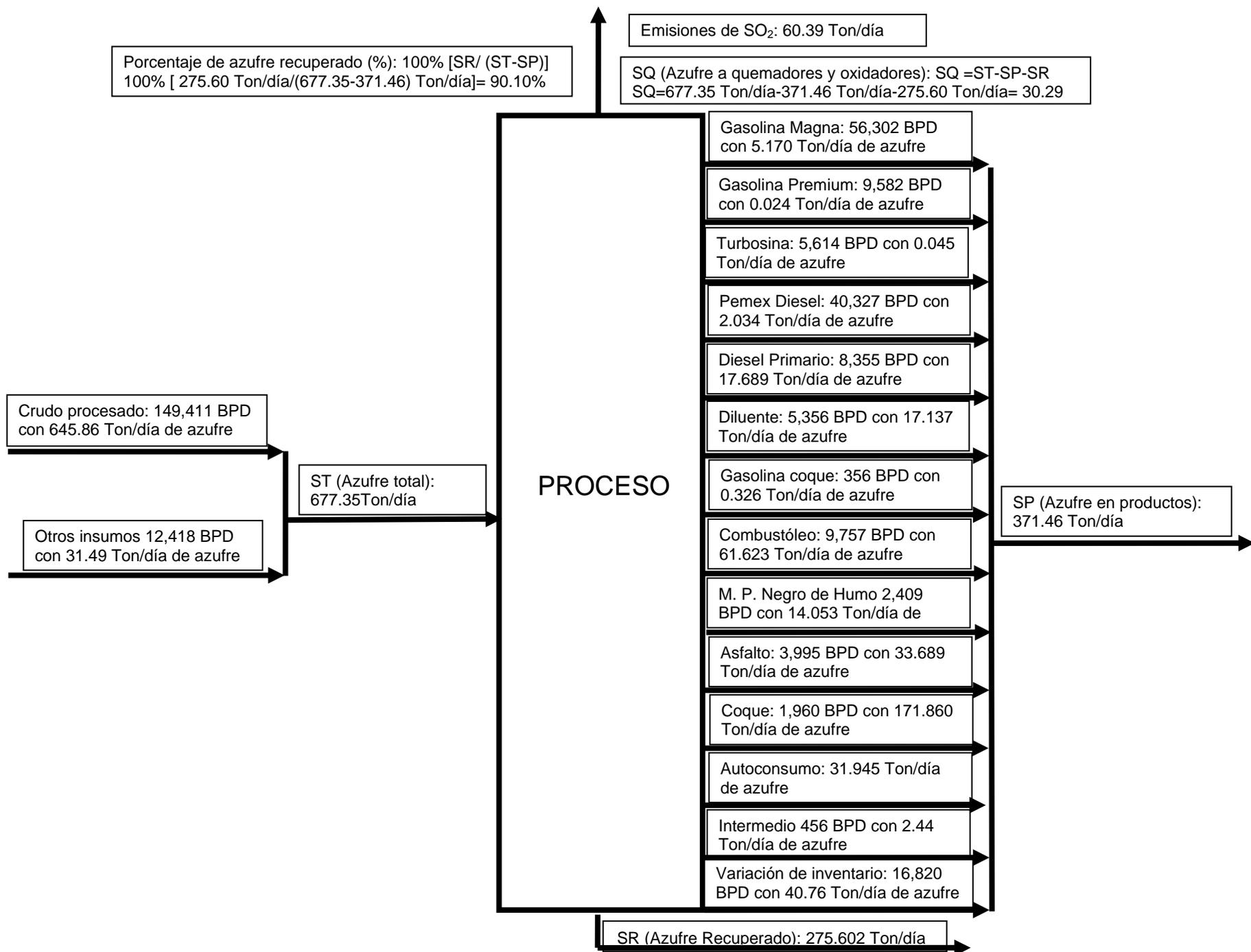


Figura 4.4 Balance de azufre en la refinería Francisco I. Madero de Madero, Tamaulipas en el 2008

4.1.3 Minatitlán

A continuación se muestra en la tabla 4.10, el promedio de la cantidad de azufre contenida en el crudo, en productos terminados, intermedios y combustibles, en combustibles consumidos, emisiones de SO₂ e insumos procesados que se procesaron en el periodo de enero a agosto del 2008 para la refinería Lázaro Cárdenas en Minatitlán Veracruz (Pemex Refinación, IFAI, 2008).

Tabla 4.10 Contenido de azufre en diferentes fuentes de la refinería Lázaro Cárdenas en el 2008

Fuente	Contenido de azufre (Ton/día)
Crudo	458.5
Productos terminados, intermedios y combustibles	399.6
Combustibles consumidos	25.6
SO ₂ emitido a la atmosfera	27.2
Insumos procesados (sin crudo)	2.5

Como se puede observar en la tabla 4.10 la cantidad de azufre en el crudo para el periodo de enero a agosto de 2008 fue de 458.5 Ton/día y de insumos procesados se encontró 2.5 Ton/día de azufre dando un azufre total de 461 Ton/día de azufre, donde el 99.46% proviene del crudo y el otro 0.54% de los otros insumos.

CORRIENTES DE SALIDA

En la tabla 4.10 se muestra la cantidad de azufre en productos terminados, intermedios y combustibles, esta fue de 399.6 Ton/día lo cual equivale al 88% del azufre total de la corrientes de salida y de combustible consumible de 25.6 Ton/día (6%) de azufre dando un total de azufre en productos de 425.2 Ton/día.

Para la recuperación de azufre la refinería de Minatitlán cuenta actualmente con una planta de azufre con una capacidad de 80 Ton/día; sin embargo se planea la construcción de una planta de azufre con una capacidad de 50 Ton/día para recuperar 44.3 Ton/día de azufre, el costo de esta planta será de 40 mil millones de dólares (IFAI y Pemex Refinación, 2008).

No se pudo determinar la cantidad de azufre que se recupero en % debido a que no se tiene la cantidad de azufre que se recupera en Ton/día ya que para el caso de la refinería Lázaro Cárdenas la NOM-148-SEMARNAT-2006 entra en vigor hasta el primero de enero de 2010 de manera obligatoria. Por lo que solo se tiene reportado en la tabla 4.10 la cantidad de azufre que no fue posible recuperar y que se emitió a la atmósfera en forma SO₂, esta fue de 27.20 Ton/día lo cual representa el 6% del azufre total de las corrientes de salida.

A continuación en la figura 4.5 se muestra el balance de azufre general promedio que se obtuvo durante el periodo de enero a agosto de 2008 en la refinería Lázaro Cárdenas en Minatitlán Veracruz.

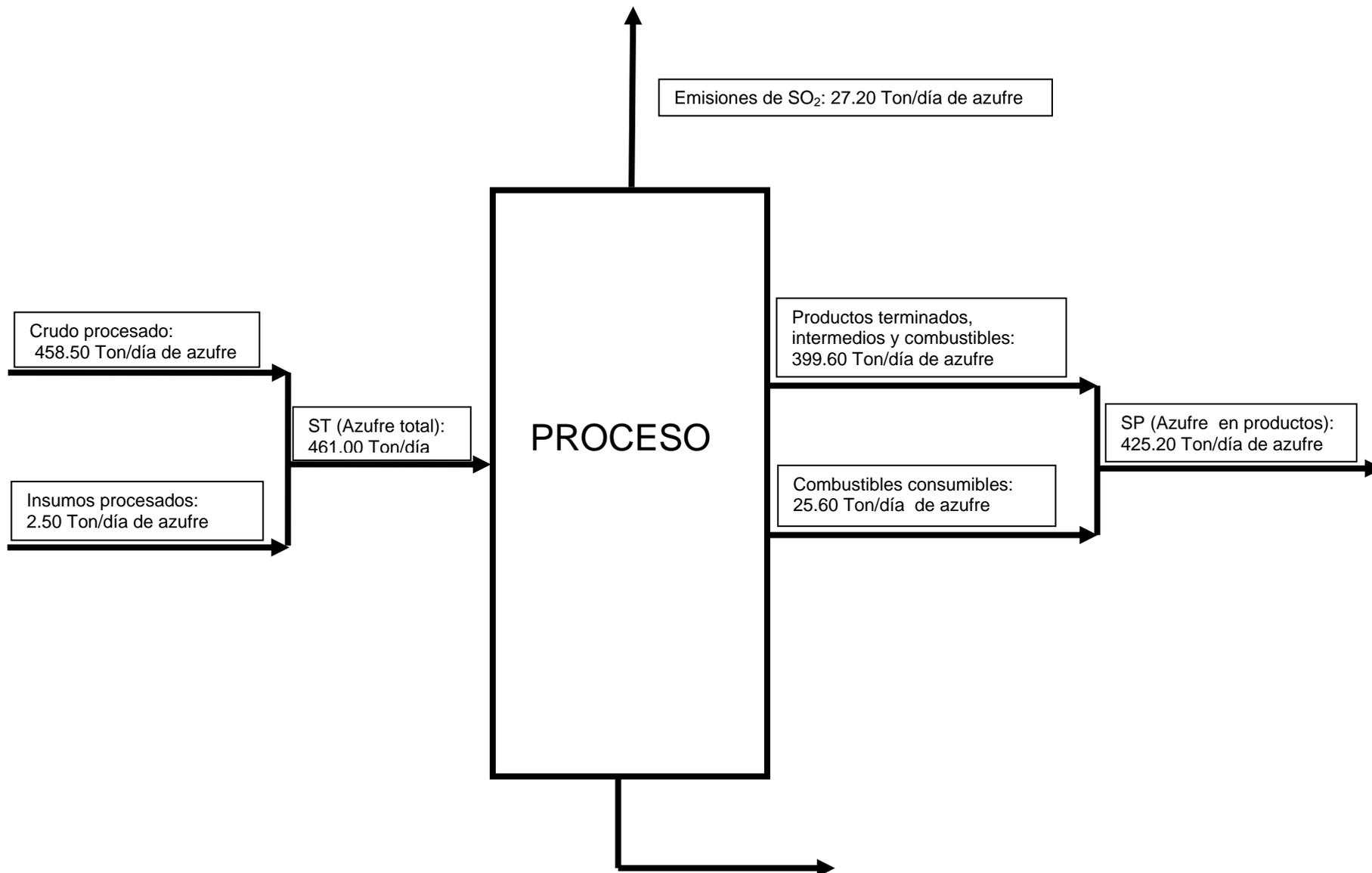


Figura 4.5 Balance de azufre en la refinería Lázaro Cárdenas de Minatitlán en el 2008

4.1.4 Salamanca

Los datos que se muestran a continuación son del periodo de enero a mayo de 2008. Se empezó por analizar las entradas y salidas de azufre en la refinería para posteriormente conocer la infraestructura con la que cuenta y finalmente obtener el balance de azufre en la refinería de Ing. Antonio M. Amor” en Salamanca, Guanajuato.

CORRIENTES DE ENTRADA

En la Tabla 4.11 se muestra el azufre total contenido en el crudo y otros insumos que se procesa en la refinería.

Tabla 4.11 Producción y cantidad de azufre en las corrientes de entrada en la refinería Ing. Antonio M. Amor en el 2008

Periodo	Crudo procesado (MBIs)	Azufre en el crudo procesado (Ton/día)	Otros insumos (MBIs)	Azufre en otros insumos (Ton/día)
01-31 ENE	184.00	401.64	21.30	1.63
01-29 FEB	193.60	451.30	17.50	1.59
01-31 MAR	198.70	442.48	23.30	6.76
01-31 MAY	182.60	457.96	20.20	2.35
MEDIA	189.73	438.35	20.58	3.08
DES EST.	7.73	25.28	2.42	2.47

Como se puede observar en la tabla 4.11 la cantidad de crudo que se procesa es de 189.73 ± 7.73 MBIs los cuales contiene 438.35 ± 25.28 Tons de azufre, mientras que de otros insumos se procesa 20.58 ± 2.42 MBIs con 3.08 ± 2.47 Tons de azufre. Dando como resultado un azufre total de 441.43 ± 22.39 Tons de azufre donde el 99.31% proviene del crudo y solo el 0.69% de otros insumos.

CORRIENTES DE SALIDA

Las corrientes de salida en el balance de azufre son básicamente 3, estas son el azufre en productos, el azufre recuperado y el azufre a quemadores y oxidadores.

La producción y cantidad de azufre presente en los productos petrolíferos se muestra en la tabla 4.12

Tabla 4.12 Producción y cantidad de azufre en los productos que se producen en la refinería Ing. Antonio M. Amor en el 2008

PRODUCTOS	Producción (MBIs)	Azufre (Ton/día)
Gas Licuado	1.73	0.22
Gasolinas totales	73.60	4.93
Intermedios	64.38	-0.26
Residuales	50.12	288.08
Lubricantes	6.83	5.29
Otros	-1.20	-1.55
Movimiento de Inventarios	0.00	-3.73
Autoconsumo	8.75	23.33
TOTAL	204.20	316.31

Salamanca considera el movimiento de inventario como un producto debido a que en este término se considera la variación de inventario en productos por lo que este es de un gran rango discreto y puede en algún momento tomar valores negativos.

En la tabla 4.12 se muestra que el azufre en productos para el período de enero a mayo de 2008 es de 316.31 Tons de azufre con una producción de 204.20 MBIs de productos. En la figura 4.6 se puede observar los productos que se elaboraron en la refinería Ing. Antonio M. Amor durante el periodo de enero a mayo de 2008, donde se muestra que los productos con mayor contenido de azufre son residuales con 89%, autoconsumo con 7% del azufre contenido en productos.

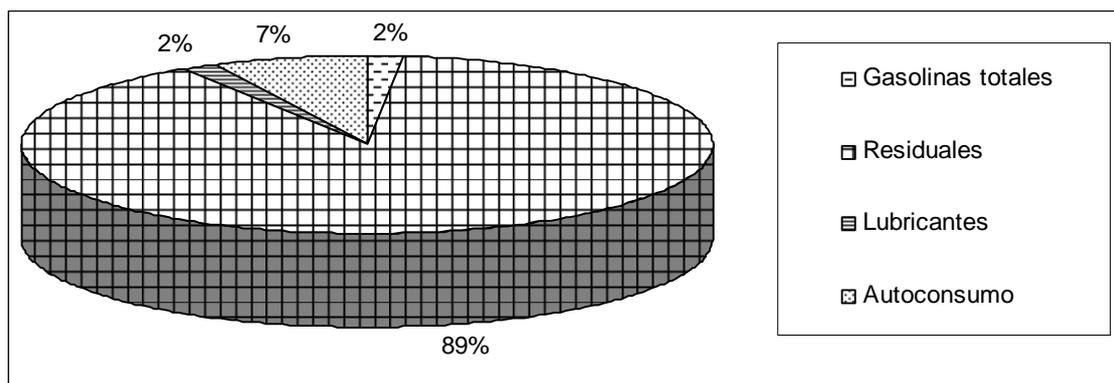


Figura 4.6 Porcentaje de azufre de los productos elaborados en la refinería Ing. Antonio M. Amor durante el 2008

Para la recuperación de azufre la refinería de Ing. Antonio M. Amor cuenta actualmente con dos plantas de azufre con diferentes capacidades la planta Azufre-1 U-12 tiene una capacidad de 160 Ton/día y la planta Azufre-2 SRU cuenta con una capacidad de 80 Ton/día; sin embargo la planta de Azufre-1 U-12 se planea se sustituirá con una planta de la misma capacidad (IFAI y Pemex Refinación, 2008).

La tabla 4.13 muestra la cantidad de azufre recuperado en Ton/día y porcentaje para cada mes y durante el periodo de enero a mayo de 2008.

Tabla 4.13 Cantidad y porcentaje de azufre recuperado en la refinería Ing. Antonio M. Amor en el 2008

Periodo	Azufre recuperado (%)	Azufre recuperado total (Ton)	Azufre recuperado U12 (Ton/día)	Azufre recuperado SRU (Ton/día)
01-31 ENE	75.17	94.00	54.10	39.90
01-29 FEB	82.09	109.20	58.60	50.60
01-31 MAR	91.68	116.70	110.00	6.70
01-31 MAY	90.53	104.20	70.80	33.40
ENE-MAY	84.87	106.03	73.38	32.65

Como se puede ver en la tabla 4.13 se muestra que la recuperación de azufre es de 106.03 Tons de azufre lo cual representa el 84.87 % de azufre recuperado en promedio para el periodo de enero a mayo; por lo que se considera es necesario aumentar la capacidad de sus plantas recuperadoras de azufre así como considerar la eficiencia con la que cuenta cada una, en la tabla 4.14 se muestra la eficiencia de estas plantas.

Tabla 4.14 Eficiencia de las plantas recuperadoras de azufre de la refinería Ing. Antonio M. Amor

Periodo	Eficiencia de U-12 (%)	Eficiencia de SRU (%)
01-31 ENE	83.43	77.23
01-29 FEB	91.44	81.17
01-31 MAR	97.44	93.75
01-31 MAY	96.28	91.58
ENE-MAY	92.15	85.93

Por otra parte se muestra en la tabla 4.15 la cantidad de azufre que es enviada a quemadores y oxidadores térmicos proveniente de los gases a desfogue en una menor proporción, 2.38 Tons de azufre, mientras que la chimenea FCC proporciono 4.45 Tons de azufre y la mayor contribución fue de 12.22 Tons de azufre de las chimeneas de las plantas de azufre dando un total de 19.05 Tons.

Tabla 4.15 Cantidad de azufre enviada a quemadores y a la atmósfera en la refinería Ing. Antonio M. Amor en el 2008

Azufre de gases a desfogue (Tons)	Azufre de FCC (Tons)	Azufre de plantas de azufre (Tons)	Azufre enviado a quemadores (Tons)	Periodo
4.20	4.30	22.52	31.02	01-31 ENE
2.10	4.50	17.23	23.83	01-29 FEB
2.50	4.60	3.34	10.44	01-31 MAR
0.70	4.40	5.80	10.90	01-31 MAY
2.38	4.45	12.22	19.05	ENE-MAY

Las emisiones de bióxido de azufre se componen de las emisiones de los gases a desfogue (1) en una menor proporción, 4.80 Tons de azufre, mientras que la chimenea FCC proporcionó 8.90 Tons de azufre y la mayor contribución fue de 24.49 Tons de azufre de las chimeneas de las plantas de azufre, dando un total de 38.19 Tons de emisiones de SO₂ para el periodo de enero a mayo, los resultados se muestran en la tabla 4.16.

Tabla 4.16 Emisiones de bióxido de azufre en la refinería Ing. Antonio M. Amor en el 2008

Periodo	Emisiones SO ₂₋₁ (Tons)	Emisiones SO ₂₋₂ (Tons)	Emisiones SO ₂₋₃ (Tons)	Emisiones SO _{2totales} (Tons)
01-31 ENE	8.40	8.70	45.00	62.10
01-29 FEB	4.30	9.00	34.70	48.00
01-31 MAR	5.10	9.20	6.67	20.97
01-31 MAY	1.40	8.70	11.60	21.70
ENE-MAY	4.80	8.90	24.49	38.19

Además de esta información se tiene que las emisiones de SO₂ fueron de 29.2 Ton/día en el año 2006 y de 25.4 Ton/día para el 2007. Lo cual refleja que se ha tenido un incremento en las emisiones de SO₂ a la atmósfera desde el 2006 por lo que se necesitaría aumentar la eficiencia de las plantas recuperadoras con las que cuenta o construir una planta de recuperación de azufre que permita obtener una recuperación del 90% de azufre (IFAI y Pemex Refinación, 2008).

A continuación en la figura 4.7 se muestra el balance de azufre general promedio que se obtuvo durante el periodo de enero a mayo de 2008 en la refinería de Ing. Antonio M. Amor en Salamanca, Guanajuato.

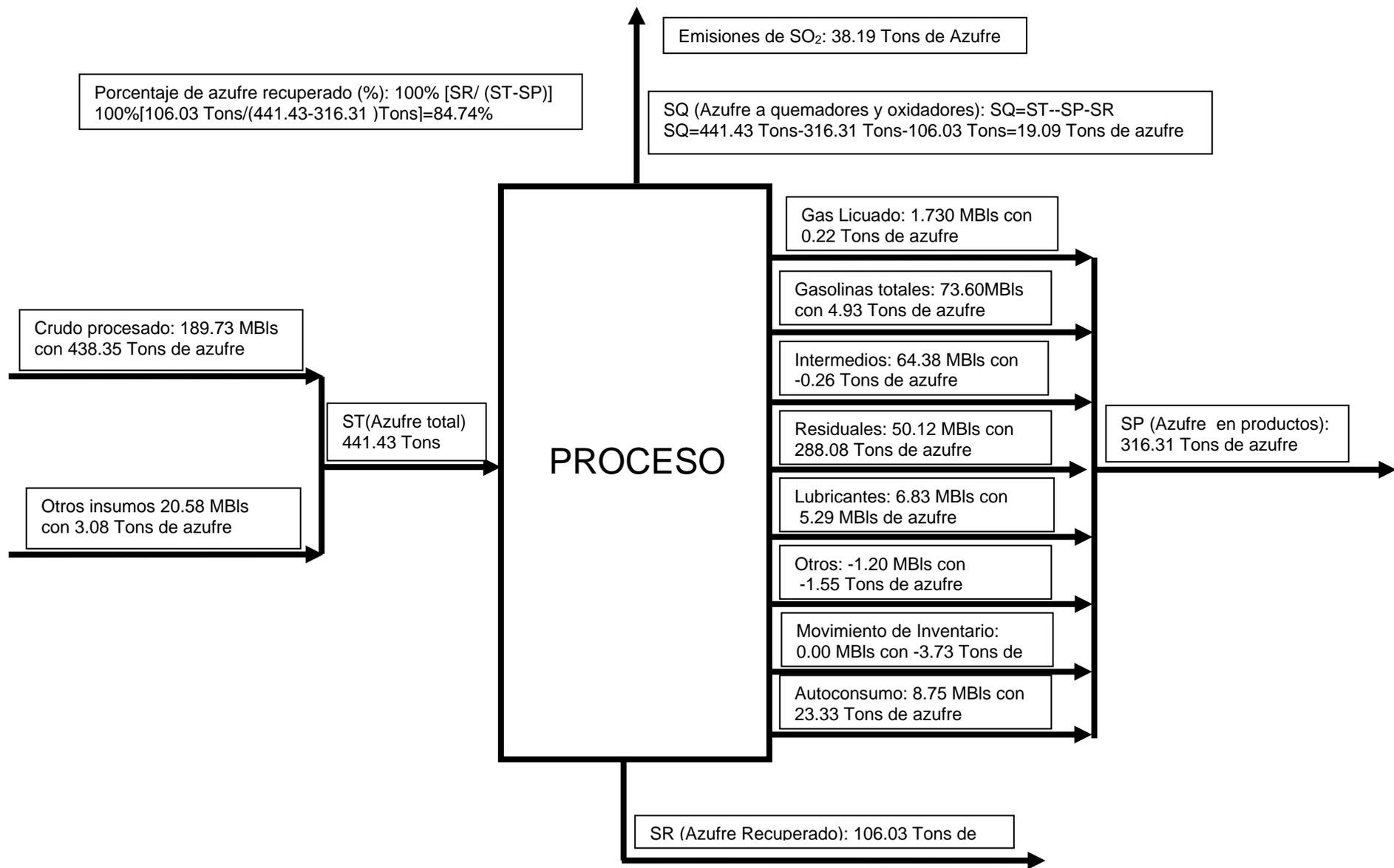


Figura 4.7 Balance de azufre en la refinería Ing. Antonio M. Amor de Salamanca Guanajuato en el 2008

4.1.5 Salina Cruz

Los datos que se muestran a continuación son del periodo de enero a septiembre de 2008. Se empezó por analizar las entradas y salidas de azufre en la refinería para posteriormente conocer la infraestructura con la que cuenta y finalmente obtener el balance de azufre en la refinería de “Ing. Antonio Dovali Jaime” de Salina Cruz Oaxaca.

CORRIENTES DE ENTRADA

En la Tabla 4.17 se muestra el azufre total contenido en el crudo y otros insumos que se procesa en la refinería.

Tabla 4.17 Producción y cantidad de azufre en las corrientes de entrada en la refinería Ing. Antonio Dovali Jaime del 2008

Periodo	Crudo procesado (BPD)	Azufre en el crudo procesado (Ton/día)	Otros insumos (BPD)	Azufre en otros insumos (Ton/día)
01-31 ENE	287,969	834.00	26,604	74.10
01-29 FEB	215,581	695.30	27,018	62.40
01-31 MAR	282,282	861.70	29,521	82.70
01-30 ABR	301,474	927.50	32,915	98.10
01-31 MAY	302,933	980.80	29,418	78.70
01-30 JUN	306,539	950.30	26,533	61.20
01-31 JUL	281,089	862.90	31,118	81.20
01-31 AGO	289,764	892.50	20,626	43.50
01-30 SEP	221,398	682.80	33,389	86.20
MEDIA	276,559	854.20	25,572	74.23
DES EST.	34,158	104.44	10,339	16.23

En la tabla 4.17 se puede observar que la cantidad de crudo que se procesa es de $276,559 \pm 34,158$ BPD los cuales contiene 854.20 ± 104.44 Ton/día de azufre, mientras que de otros insumos se procesa $25,572 \pm 10,339$ BPD con 74.23 ± 16.23 Ton/día de azufre. Dando como resultado un azufre total de 928.43 ± 105.51 Ton/día de azufre donde el 91.93% proviene del crudo y solo el 8.07% de otros insumos.

CORRIENTES DE SALIDA

Las corrientes de salida en el balance de azufre son básicamente 3, estas son el azufre en productos, el azufre recuperado y el azufre a quemadores y oxidadores.

La producción y cantidad de azufre presente en los productos petrolíferos se muestra en la tabla 4.18 de enero a septiembre de 2008.

Tabla 4.18 Producción y cantidad de azufre en los productos que se producen en la refinería Ing. Antonio Dovali Jaime en el 2008

PRODUCTOS	Producción (BPD)	Azufre (Ton/día)	Azufre (% en peso)
Gasolina Magna	90,585	8.37	0.079
Gasolina Premium	14,158	0.07	0.004
Turbosina	17,138	0.33	0.000
Pemex Diesel	62,353	3.59	0.042
Combustóleo	80,401	522.03	4.088

Asfalto	3,696	24.26	4.088
Autoconsumos	0	138.86	3.668
Productos Intermedios	16,726	44.57	0.721
TOTAL	285,058	742.07	

En la tabla 4.18 se muestra que el azufre en productos para el período de enero a septiembre de 2008 es de 742.07 Ton/día de azufre con una producción de 285,058 BPD de productos.

En la figura 4.8 se puede observar los productos que se elaboraron en la refinería Ing. Antonio Dovali Jaime durante el periodo de enero a septiembre de 2008, donde se muestra que los productos con mayor contenido de azufre son el combustóleo con 71%, autoconsumo con 19% y productos intermedios con el 6% del azufre contenido en productos.

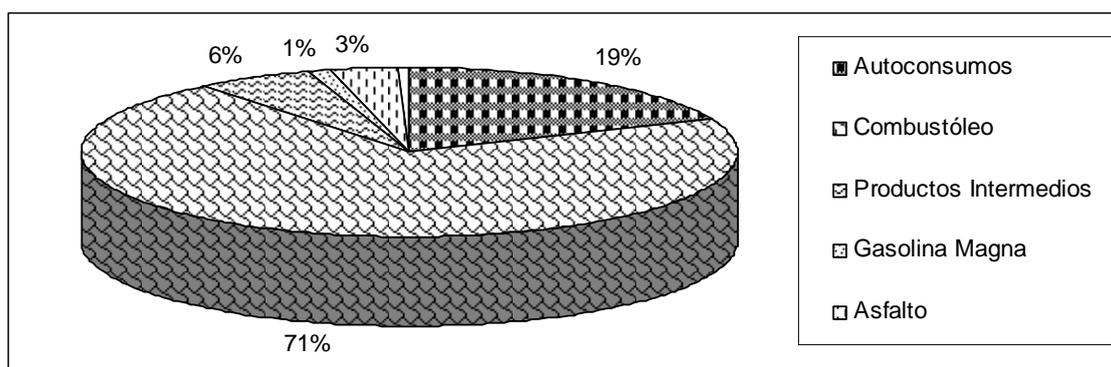


Figura 4.8 Porcentaje de azufre de los productos elaborados en la refinería Ing. Antonio Dovali Jaime durante el 2008

Para la recuperación de azufre la refinería de Salina Cruz cuenta actualmente con tres plantas de azufre con una capacidad de 80 ton/día cada una, dando una capacidad total de 240 ton/día. Sin embargo, se planea la construcción de una planta de recuperación de azufre de 40 Ton/día para recuperar 30 Ton/día de azufre y la cual tendrá un costo de 31.1 mil millones de dólares (IFAI y Pemex Refinación, 2008).

La tabla 4.19 muestra la cantidad de azufre recuperado en Ton/día y porcentaje para cada mes y durante el periodo de enero a septiembre de 2008.

Tabla 4.19 Cantidad y porcentaje de azufre recuperado en la refinería Ing. Antonio Dovali Jaime en el 2008

Azufre recuperado (Ton/día)	Azufre recuperado (%)	Periodo
131.20	74.80	01-31 ENE 2008
78.20	57.88	01-29 FEB 2008
61.80	32.22	01-31 MAR 2008
82.30	40.21	01-30 ABR 2008
118.70	57.15	01-31 MAY 2008
96.40	41.04	01-30 JUN 2008
50.70	26.01	01-31 JUL 2008
69.40	35.63	01-31 AGO 2008
105.70	76.59	01-30 SEP 2008
88.27	49.06	ENE-SEP 2008

Como se puede ver en la tabla 4.19 se muestra que la recuperación de azufre es de 88.27 Ton/día de azufre, lo cual representa el 49.06% de azufre recuperado en promedio para el periodo de enero a septiembre del 2008.

Por otra parte se muestra en la tabla 4.20 la cantidad de azufre que es enviada a quemadores y oxidadores térmicos así como la cantidad de bióxido de azufre que es emitido a la atmósfera.

Tabla 4.20 Cantidad de azufre enviada a quemadores y a la atmósfera en la refinería Ing. Antonio Dovali Jaime en el 2008

Emisiones SO ₂ (Ton/día)	Azufre enviado a quemadores y oxidadores (Ton/día)	Periodo
88.20	44.10	01-31 ENE 2008
113.90	56.90	01-29 FEB 2008
260.00	130.00	01-31 MAR 2008
244.90	122.40	01-30 ABR 2008
178.20	89.10	01-31 MAY 2008
277.10	138.50	01-30 JUN 2008
288.40	144.20	01-31 JUL 2008
251.00	125.50	01-31 AGO 2008
64.80	32.40	01-30 SEP 2008
196.28	98.12	ENE-SEP 2008

La cantidad de azufre que no fue posible recuperar y que se emitió a la atmósfera en forma SO₂ fue de 196.28Ton/día y la cantidad de azufre enviada a quemadores y oxidadores fue de 98.12 ton/día.

Además de esta información se tiene que las emisiones de SO₂ fueron de 153.0 Ton/día en el año 2006 y de 103.0 Ton/día para el 2007. Lo cual refleja que se ha tenido una gran cantidad de emisiones de SO₂ a la atmósfera desde el 2006 (IFAI y Pemex Refinación, 2008).

A continuación en la figura 4.9 se muestra el balance de azufre general promedio que se obtuvo durante el periodo de enero a septiembre de 2008 en la refinería de Ing. Antonio Dovali Jaime en Salina Cruz Oaxaca.

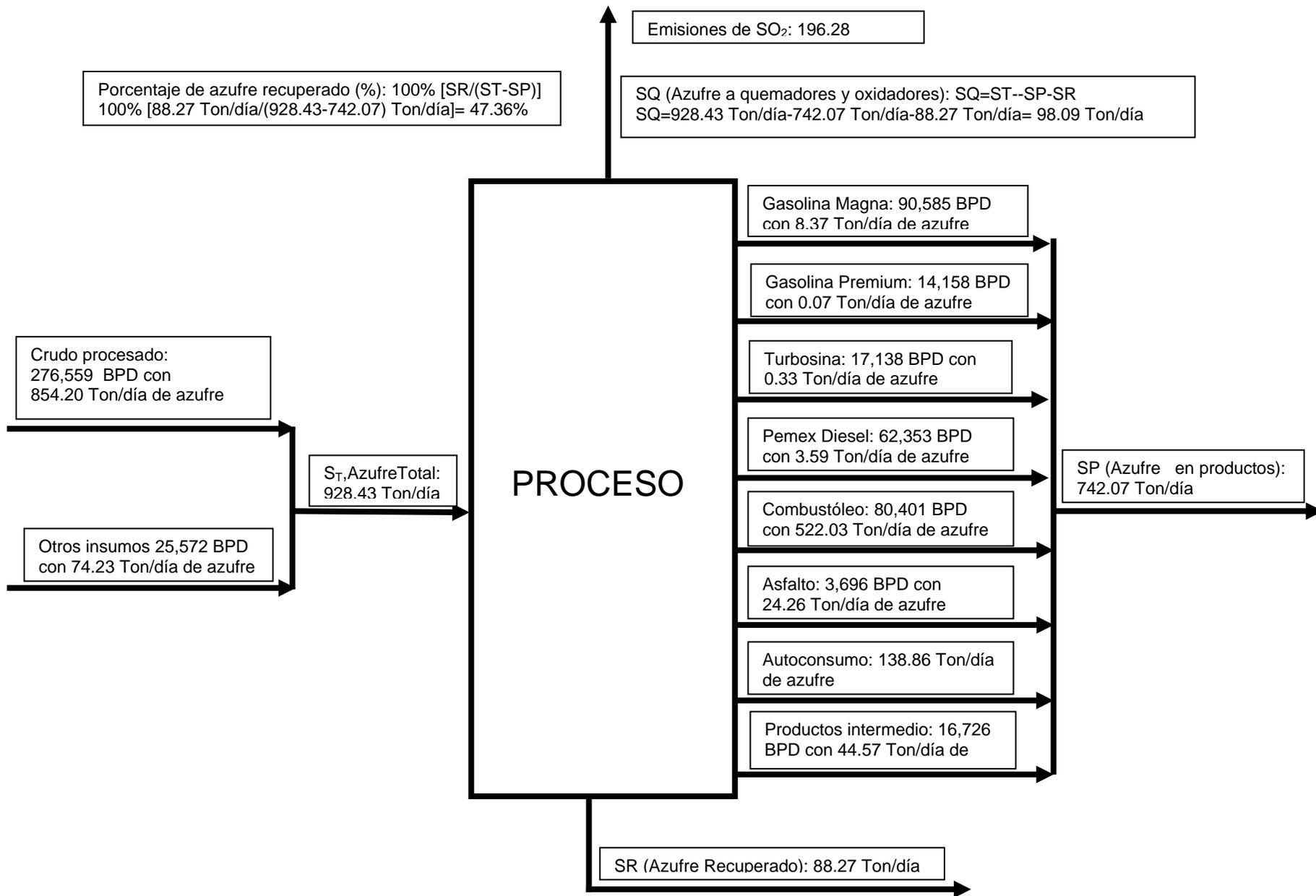


Figura 4.9 Balance de azufre en la refinería Ing. Antonio Dovali Jaime de Salina Cruz Oaxaca en el 2008

4.1.6 Tula

Los datos que se muestran a continuación son del periodo de enero a septiembre de 2008. Se empezó por analizar las entradas y salidas de azufre en la refinería para posteriormente conocer la infraestructura con la que cuenta y finalmente obtener el balance de azufre en la refinería de Miguel Hidalgo en Tula, Hidalgo.

CORRIENTES DE ENTRADA

En la tabla 4.21 se muestra el azufre total contenido en el crudo y otros insumos que se procesan en la refinería.

Tabla 4.21 Producción y cantidad de azufre en las corrientes de entrada en la refinería Miguel Hidalgo en el 2008

Periodo	Crudo procesado (BPD)	Azufre en el crudo procesado (Ton/día)	Azufre en otros insumos (Ton/día)	Azufre total ST (Ton/día)
01-31 ENE	282,982	726.40	1.70	728.10
01-29 FEB	285,183	735.80	9.80	745.60
01-31 MAR	296,866	745.70	3.20	748.90
01-30 ABR	293,883	804.90	4.70	809.60
01-31 MAY	261,337	684.00	33.60	717.60
01-30 JUN	245,794	647.10	17.20	664.30
01-31 JUL	276,397	751.50	10.20	761.70
01-31 AGO	284,319	727.10	6.60	733.70
01-30 SEP	278,181	736.00	1.20	737.20
MEDIA	278,327	728.72	9.80	738.52
DES EST.	15,973	43.85	10.25	38.45

Como se puede observar en la tabla 4.21 la cantidad de crudo que se procesa es de $278,327 \pm 15,973$ BPD los cuales contiene 728.72 ± 43.85 Ton/día de azufre, mientras que de otros insumos contienen 9.80 ± 10.25 Ton/día de azufre. Dando como resultado un azufre total de 738.52 ± 38.45 Ton/día de azufre donde el 98.64% proviene del crudo y solo el 1.36% de otros insumos.

CORRIENTES DE SALIDA

Las corrientes de salida en el balance de azufre son básicamente 3, estas son el azufre en productos, el azufre recuperado y el azufre a quemadores y oxidadores.

La producción y cantidad de azufre presente en los productos petrolíferos se muestra en la tabla 4.22 para el periodo de enero a septiembre del 2008.

Tabla 4.22 Producción y cantidad de azufre en los productos que se producen en la refinería Miguel Hidalgo en el 2008

PRODUCTOS	Producción (BPD)	Azufre (Ton/día)	Azufre (% en peso)
Gas Licuado	8,220	0.014	0.004
Propileno	1,287	0.001	0.001
Pemex Magna Oxigenada	51,795	3.055	0.045
Pemex Magna	58,467	5.139	0.073
Pemex Premium	1,945	0.069	0.035

Turbosina	23,798	0.566	0.020
Pemex- diesel 500 ppm	43,469	2.913	0.047
Pemex- diesel 300 ppm	18,774	0.746	0.032
Combustóleo 4%	64,668	414.356	3.533
Asfalto	5,839	37.956	3.958
Gasóleos de vacío	4,842	10.046	1.756
Kerosina ligera	1,163	0.247	0.311
Gasóleos ligeros primarios	1,762	2.560	0.978
Gasolina Base Magna	456	0.053	0.212
Gasolina estabilizada	557	0.032	0.056
Diluyente para combustóleo	266	1.572	3.454
Autoconsumo	11,512	73.578	3.965
TOTAL	298,821	552.902	

En la tabla 4.22 se muestra que el azufre en productos para el período de enero a septiembre de 2008 fue de 552.90 Ton/día de azufre con una producción de 298,821 BPD de productos.

En la figura 4.10 se puede observar los productos que se elaboraron en la refinería Miguel Hidalgo durante el periodo de enero a septiembre de 2008, donde se muestra que los productos con mayor contenido de azufre son el combustóleo 4% con 75%, autoconsumo con 13% y asfalto con 7% del azufre contenido en productos.

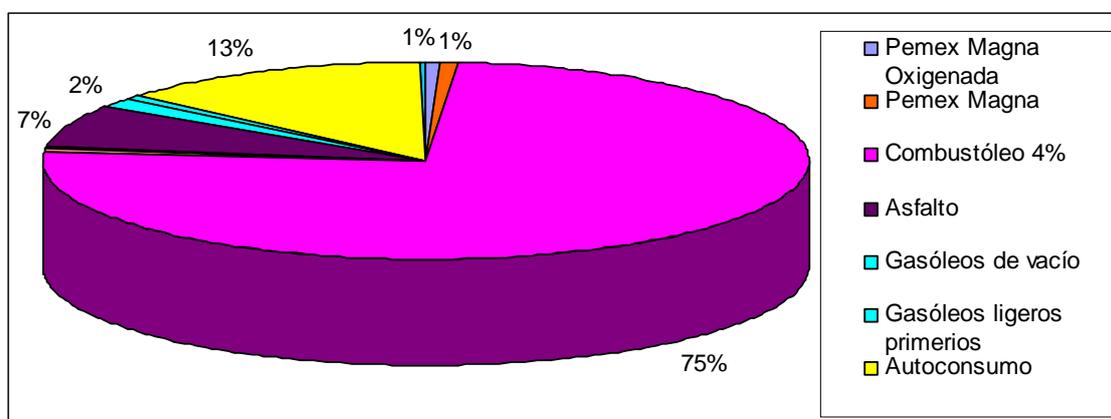


Figura 4.10 Porcentaje de azufre de los productos elaborados en la refinería Miguel Hidalgo durante el 2008

Para la recuperación de azufre la refinería de Tula cuenta actualmente con tres plantas de azufre, Azufre-3 y Azufre-4 con una capacidad de 80 Ton/día cada una y Azufre-5 (HDR) compuesta de tres trenes con una capacidad de 200Ton/día cada uno dando una capacidad a la planta de Azufre-5 de 600 Ton/día, dando una capacidad total de 760 Ton/día para esta refinería (IFAI y Pemex Refinación, 2008).

La tabla 4.23 muestra la cantidad de azufre recuperado en Ton/día y porcentaje para cada mes y durante el periodo de enero a septiembre de 2008.

Tabla 4.23 Cantidad y porcentaje de azufre recuperado en la refinería Miguel Hidalgo en el 2008

Periodo	Azufre recuperado (%)	Azufre recuperado (Ton/día)
01-31 ENE 2008	91.61	205.00
01-29 FEB 2008	90.77	231.20
01-31 MAR 2008	82.05	131.20
01-30 ABR 2008	87.67	201.40
01-31 MAY 2008	84.92	117.00
01-30 JUN 2008	89.68	109.50
01-31 JUL 2008	90.08	181.10
01-31 AGO 2008	81.36	157.30
01-30 SEP 2008	88.53	131.20
PROMEDIO	87.41	162.77

Como se puede ver en la tabla 4.23 se muestra que la recuperación de azufre es de 162.77 Ton/día de azufre lo cual representa el 87.41% de azufre recuperado en promedio para el periodo de enero a septiembre del 2008.

Por otra parte se muestra en la tabla 4.24 la cantidad de azufre que es enviada a quemadores y oxidadores térmicos así como la cantidad de bióxido de azufre que es emitido a la atmósfera.

Tabla 4.24 Cantidad de azufre enviada a quemadores y a la atmósfera en la refinería Miguel Hidalgo en el 2008

Emisiones SO ₂ (Ton/día)	Azufre enviado a quemadores y oxidadores (Ton/día)	Periodo
36.60	18.30	01-31 ENE
46.60	23.30	01-29 FEB
17.20	34.50	01-31 MAR
38.20	19.10	01-30 ABR
38.90	19.40	01-31 MAY
22.30	11.10	01-30 JUN
35.80	17.90	01-31 JUL
57.30	28.70	01-31 AGO
34.50	17.20	01-30 SEP
36.38	21.06	PROMEDIO

La cantidad de azufre que no fue posible recuperar y que se emitió a la atmósfera en forma SO₂ fue de 36.38 Ton/día y la cantidad de azufre enviada a quemadores y oxidadores fue e 21.06 Ton/día.

Además de esta información se tiene que las emisiones de SO₂ fueron de 151.1 Ton/día en el año 2006 y de 19.7 Ton/día para el 2007. Lo cual refleja que se ha podido disminuir las emisiones de bióxido de azufre comparando con los datos del 2006; sin embargo se necesitaría de la construcción de otra planta de azufre para poder cumplir con el porcentaje de recuperación que indica la NOM-148-SEMARNAT-2006 (IFAI y Pemex Refinación, 2008).

A continuación en la figura 4.11 se muestra el balance de azufre general promedio que se obtuvo durante el periodo de enero a septiembre de 2008 en la refinería de Miguel Hidalgo en Tula Hidalgo.

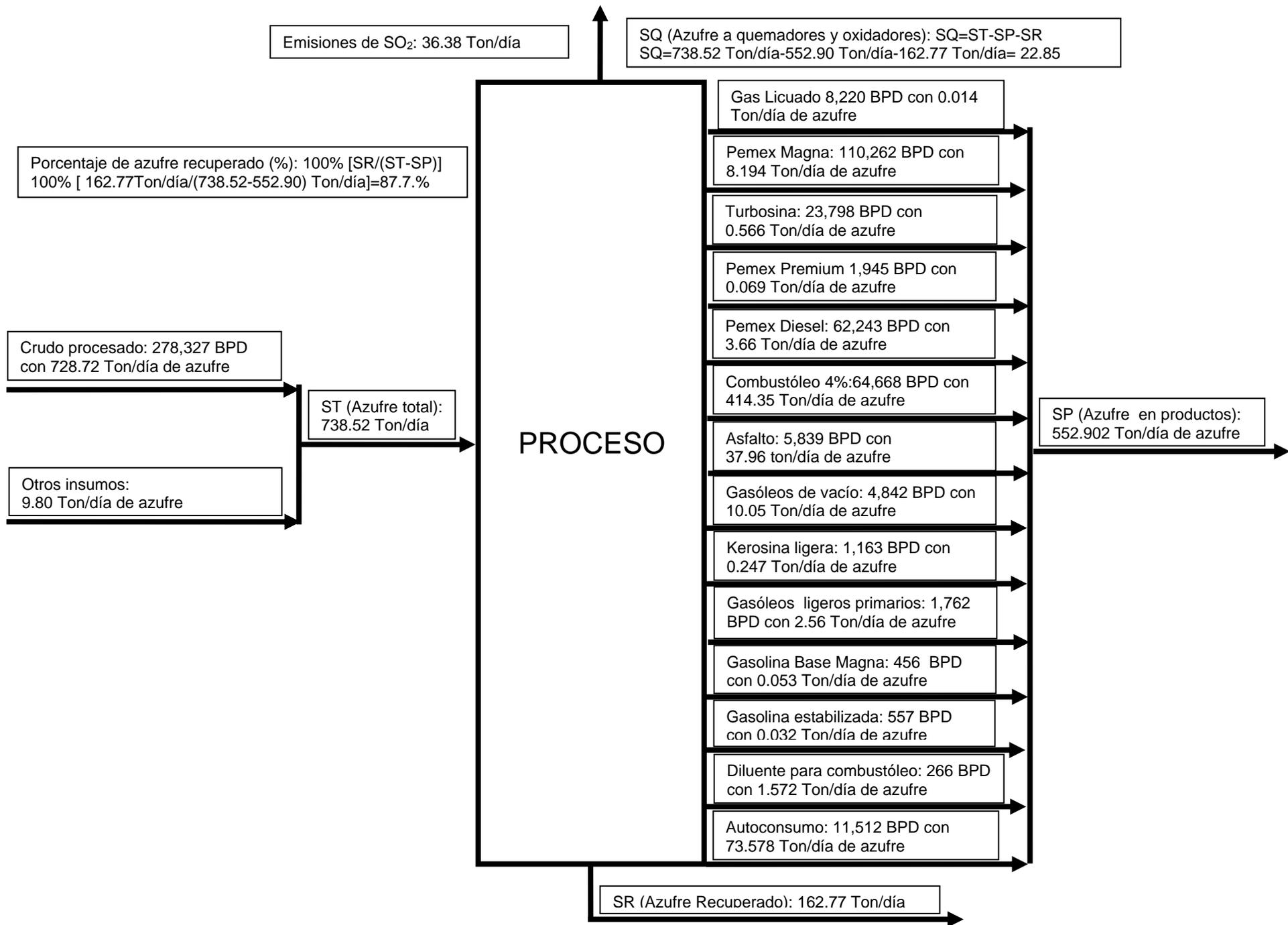


Figura 4.11 Balance de azufre en la refinería Miguel Hidalgo de Tula en el 2008

Los resultados mostrados anteriormente en cada refinería se ve que varían en gran medida por lo que a continuación se presentarán en la tabla 4.25 los resultados globales de las corrientes de entrada de azufre del SNR.

Tabla 4.25 Resultados globales de las corrientes de entrada de azufre del SNR

Corrientes de entrada	Cadereyta	Madero	Minatitlán	Salamanca	Salina Cruz	Tula
Azufre en el crudo procesado (Ton/día)	703.70	645.86	458.50	438.35	854.20	728.72
Azufre en otros insumos (Ton/día)	4.77	31.49	2.50	3.08	74.23	9.80
Azufre total (Ton/día)	708.47	677.35	461.00	441.43	928.43	738.52

Los resultados generales del SNR nos indican que en promedio la cantidad de azufre que contiene el crudo procesado es de 638.22 Ton/día con una desviación estándar de ± 162.13 Ton/día, mientras que los insumos contienen 20.98 Ton/día de azufre con una desviación estándar de ± 28.27 Ton/día. Dando un total de 659.20 ± 183.43 Ton/día de azufre en promedio, lo cual representan 232,950 ton/año por cada refinería que integra el SNR siendo 1, 397,702 toneladas de azufre al año las que entran al SNR.

En la figura 4.12 se muestra el azufre total contenido en el crudo y otros insumos que se procesan en cada una de las refinerías del SNR y donde se ve de acuerdo a la tabla 4.25 que la mayor cantidad de este azufre proviene del crudo siendo este del 92 al 99% del azufre total. Al considerar todas las refinerías se tiene que el azufre total que entra al SNR diariamente es de 3955.20 toneladas de azufre al día, lo cual al año representa 1, 443, 648 toneladas de azufre al año.

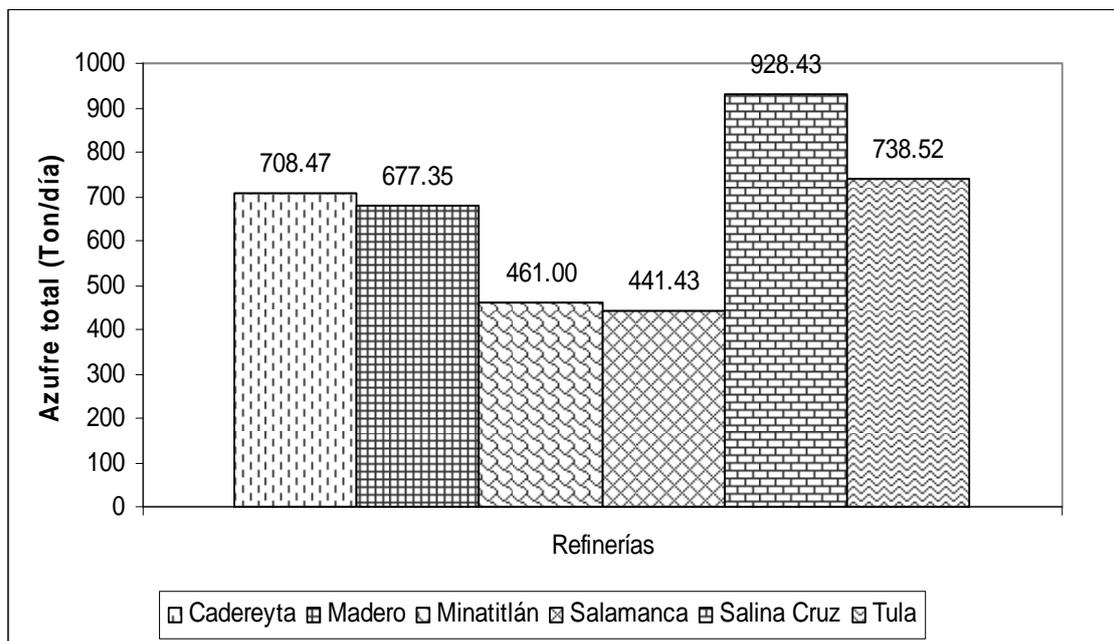


Figura 4.12 Azufre total en el crudo y otros insumos que se procesan en el SNR

Este azufre se considera como la corriente de entrada en el balance de azufre; por lo que a continuación se presentan las corrientes de salida de azufre.

La figura 4.13 se muestra el azufre que contienen los productos que procesa el SNR, mientras que en la figura 4.14 se muestra la cantidad de azufre que es enviada a quemadores y oxidadores térmicos.

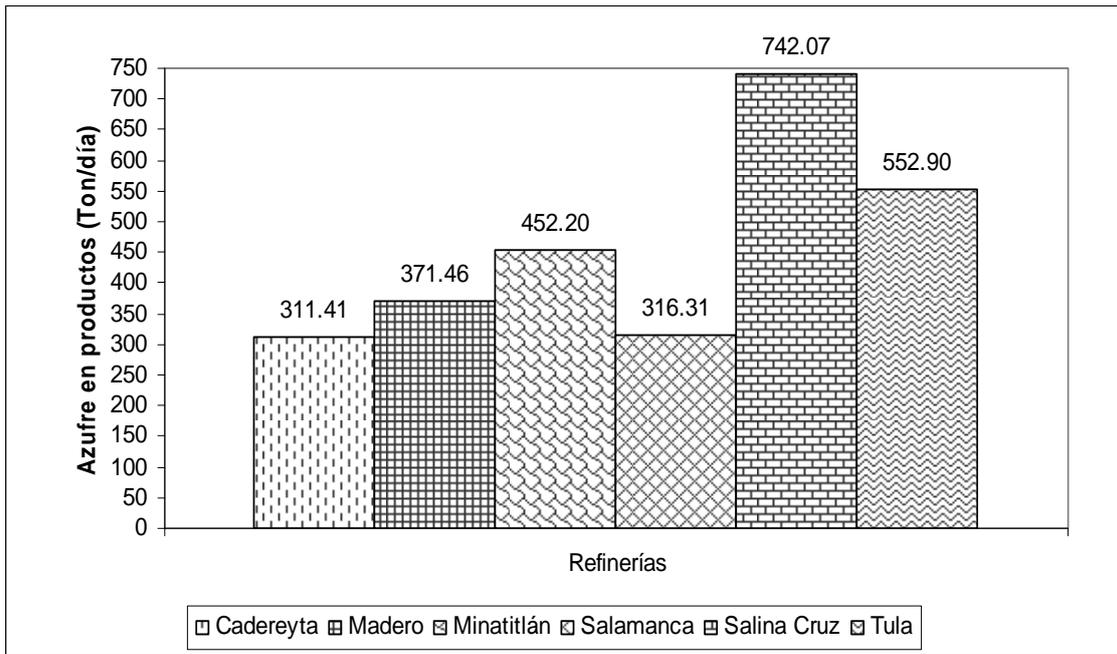


Figura 4.13 Azufre de los productos que se procesan en el SNR

En la figura 4.13 se muestra que la cantidad de azufre que proviene de los productos que realiza el SNR es de 311.41 a 742.07 Ton/día de azufre, mientras que en la figura 4.14 se muestra que la cantidad de azufre enviada a los quemadores y oxidadores térmicos es de 19.09 a 98.09 Ton/día de azufre.

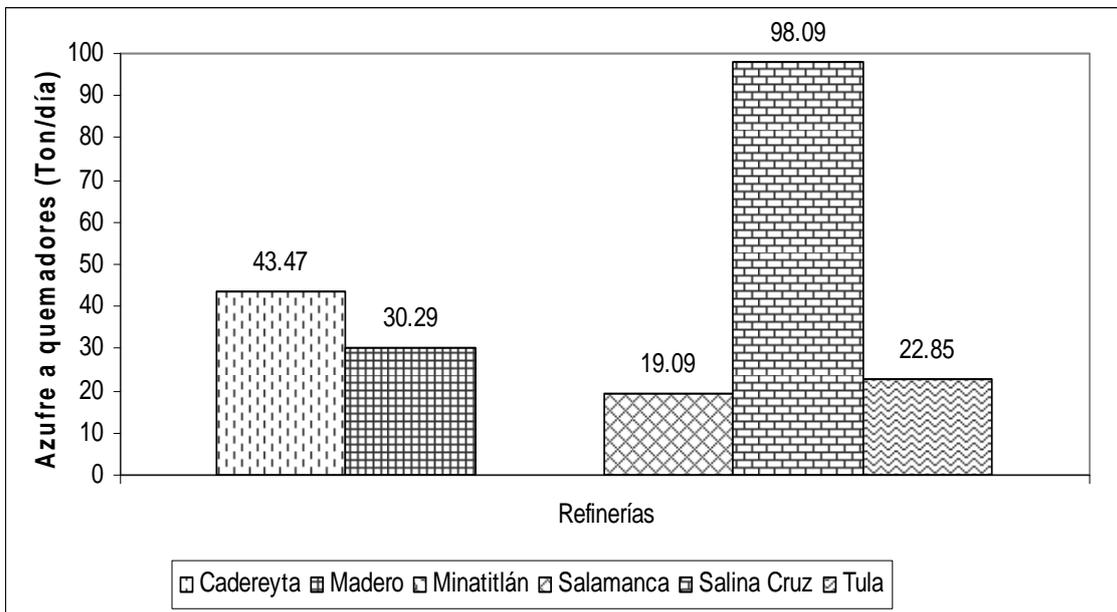


Figura 4.14 Azufre enviado a quemadores y oxidadores en el SNR

La cantidad de azufre que es recuperada se muestra en la figura 4.15, mientras que el las emisiones de SO₂ del SNR se muestra en la figura 4.16.

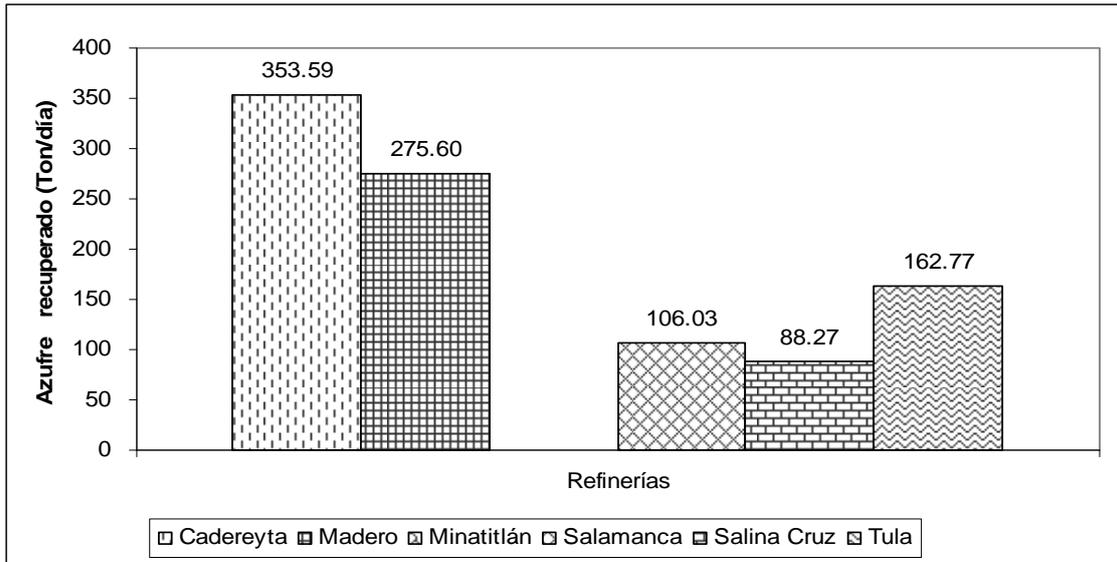


Figura 4.15 Azufre recuperado en el SNR

En la figura 4.15 se puede observar que la cantidad de azufre que fue recuperada fue de 88.27 a 353.59 Ton/día de azufre. En la figura 4.16 se muestra que las emisiones de SO₂ van desde 27.2 a 196.28 Ton/día de azufre.

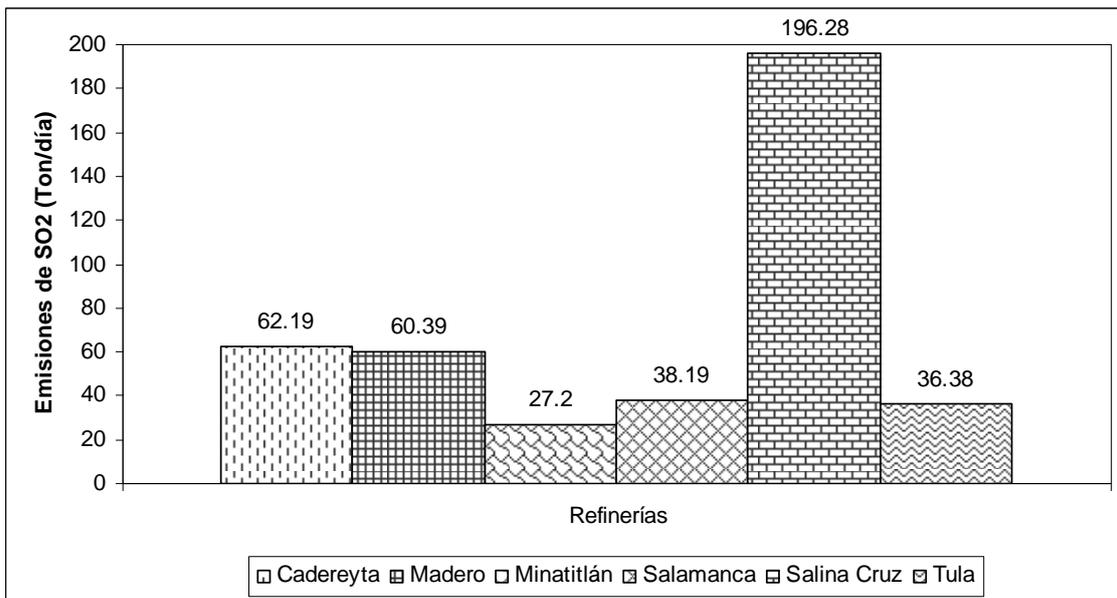


Figura 4.16 Emisiones de SO₂ a la atmósfera del SNR

4.2 Análisis de Resultados

Al realizar el balance de materia de azufre con los datos proporcionados por la solicitud número 1857600066308 requerida a Pemex Refinación mediante el Instituto Federal de Acceso a la Información (IFAI) se tuvieron los siguientes resultados.

Se cuantificó la cantidad de azufre que fue recuperado diariamente y anualmente en el SNR durante el 2008; sin embargo como no se tiene el dato de la refinería de Minatitlán se considero que debido a que cuenta con una planta de recuperación de 80 Ton/día si esta tuviera una eficiencia del 90% podría recuperar diariamente 72 toneladas de azufre al día; dando con esto un total de 1,058 Ton/día de azufre recuperado en el SNR y 386,265 Ton/año de azufre. En la tabla 4.26 se reportan detalladamente estos resultados.

Tabla 4.26 Cantidad de azufre recuperado durante el 2008

Refinería	Azufre recuperado (Ton/día)	Azufre recuperado (Ton/año)
Cadereyta	353.59	129,060
Madero	275.60	100,594
Minatitlán	72.00	26,280
Salamanca	106.03	38,701
Salina Cruz	88.27	32,219
Tula	162.77	59,411
Total	1,058	386,265

La cantidad de azufre que no fue posible recuperar y se emitió a la atmósfera en forma SO₂ diariamente en el SNR fue de 420.63 Ton al día de SO₂ considerando que en promedio la refinería de Cadereyta emitió 62.19 Ton/día, Madero 60.39 Ton/día, Minatitlán 27.20 Ton/día, Salamanca 38.19 Ton/día, Salina Cruz 196.28 Ton/día y Tula 36.38 por lo que si se sigue esta tendencia se tendría que en promedio las emisiones de SO₂ anuales del 2008 fueron de 153,529.95 Ton/año, esto se puede ver en la tabla 4.27.

Tabla 4.27 Emisiones diarias y anuales de SO₂ del SNR

Refinería	Cadereyta	Madero	Minatitlán	Salamanca	Salina Cruz	Tula	Total
Emisiones de SO ₂ (Ton/día)	62.19	60.39	27.2	38.19	196.28	36.38	420.63
Emisiones de SO ₂ (Ton/año)	22,699	22,042	9,928	13,939.	71,642	13,278	153,529.95

Aunque esta cantidad es significativa se ha disminuido la cantidad de SO₂ que emite Pemex Refinación, si se compara esta cantidad con la reportada en el 2007 (tabla 4.28).

Tabla 4.28 Emisiones al aire de SO_x de Pemex Refinación

Pemex Refinación (PREF)	Emisiones de SO _x (Ton/año)
Subdirección de Almacenamiento y Reparto	4.7
Subdirección de Distribución	6,137
Refinería Francisco I. Madero, Madero	30,825
Refinería Gral. Lázaro Cárdenas, Minatitlán	30,699
Refinería Ing. Antonio Dovalí Jaime, Salina Cruz	86,769
Refinería Ing. Antonio M. Amor, Salamanca	37,946

Refinería Ing. Héctor R. Lara Sosa, Cadereyta	25,978
Refinería Miguel Hidalgo, Tula	75,057
Total	293,417

Fuente: Informe de Desarrollo Sustentable 2007

Al comparar esta información en cada una de las refinerías se tiene una disminución, en el caso de Cadereyta esta es de 25,978 a 22,699, Madero de 30,825 a 22,042, Minatitlán de 30,699 a 9,928, Salamanca de 37,946 a 13,939, Salina Cruz de 86,769 a 71,642 y Tula de 75,057 a 13, 278, lo cual muestra que se han dejado de emitir 133,744.05 Ton/año, siendo las mayores reducciones de emisiones en Tula con 61,778 Ton/año y Salamanca con 24,006 Ton/año menos en el 2008, siendo esto principalmente a los cambios que se han hecho en cada una de estas refinerías.

Esto se debe a que el 11 de Septiembre de 2008 Pemex Refinación publicó la licitación pública internacional número 18572039-006-08 en el Diario Oficial de la Federación para la ejecución del primer paquete de plantas del "Proyecto Integral de Combustibles Limpios". Pemex Refinación tiene previsto producir gasolinas con bajo contenido de azufre (UBA) en sus seis refinerías, comenzando con las de Tula y Salamanca en este primer paquete (Gallardo, L. M., 2008).

Por esta razón ha habido una serie de cambios en las refinerías y en el caso de las refinerías de Salamanca y Cadereyta se encontró han empezado a incrementar la recuperación de azufre mediante una serie de cambios que a continuación se mencionarán.

En el caso de la refinería de Salamanca, el 6 de Abril de 2008 publicó que había concluido los trabajos para la optimización de sus plantas de azufre, así como la desviación para el tratamiento de corrientes de gases amargos y en el centro de trabajo ha modificado sus instalaciones a través de la sustitución de 287 quemadores de alta eficiencia, ejerciendo un mayor control de sus emisiones y modificado el esquema de consumo y uso de combustibles, de tal manera que se disminuyó el uso de combustóleo y se incrementó el empleo de gas, que al tener una mejor combustión disminuye significativamente las emisiones de contaminantes (Cárdenas F., 2008).

También el 10 de diciembre de 2008, se publicó que la refinería de Salamanca se encontraba en etapa de ingeniería de detalle de una planta eliminadora de azufre que será construida en esta refinería y que al entrar en operación, permitirá hacer más limpios sus procesos de producción de petrolíferos y bajar la contaminación ambiental (Sotres F., 2008).

Por otra parte la refinería de Cadereyta publicó el 21 de febrero de 2008 que desde el mes de octubre del 2007 cumple con el 90% de recuperación de azufre en sus procesos, en el mes de octubre de 2007 se tuvo un 90.92% de recuperación global de azufre, en noviembre de 2007 el 90.90% y en diciembre de 2007 se obtuvo el 92.52% (Cárdenas F., 2008).

Adicionalmente a lo anterior y buscando que sus procesos sean más limpios, detectó áreas de oportunidad que ayudarán a incrementar la recuperación de azufre en forma gradual para llegar a un 95 por ciento de recuperación global de azufre, por lo que se trabaja en los siguientes proyectos mencionados en la tabla 4.29.

El 24 de septiembre de 2008 la refinería de Cadereyta puso en operación la sección de Tratamiento de Gas de Cola # 3 de las plantas recuperadoras de azufre números 3 y 4. La inversión realizada para la puesta en operación de esta sección fue de 26 millones de pesos y para llevar a cabo el arranque de esta sección, se contó con el

apoyo de la compañía canadiense Sulphur Experts, quienes dieron asistencia técnica durante todo el proceso.

Con la puesta en operación de la sección de GTU # 3, se logró incrementar del 93.0 por ciento al 99.5 por ciento la eficiencia de recuperación en las Plantas de Azufre 3 y 4, y la disminución de 15 toneladas por día en promedio de las emisiones de bióxido de azufre al medio ambiente. En cuanto al Balance Global de Emisiones de acuerdo a la NOM-148-SEMARNAT-2006, el impacto en la Refinería es muy positivo, ya que la recuperación total de azufre llega a valores del 95 por ciento (Cárdenas F., 2008).

Tabla 4.29 Proyectos e inversión para la recuperación de azufre en la refinería de Cadereyta

Proyecto	Inversión (millones de pesos)
Reparación de la planta de azufre 3 y 4.	22
Adquisición de equipo de laboratorio para efectuar los análisis necesarios.	2
Estudio para la modernización del Sistema de Amina de la Planta FCC-2 y revamp de esta sección.	3
Proyecto para la recuperación de los gases enviados a desfogue	26
Adquisición de medidores de emisiones de H ₂ S y SO ₂ para las chimeneas de la planta de azufre (EM-1405, BA-3004, BA-5004).	3
Sustitución o rehabilitación de los pHmetros de las torres de apagado de las Plantas de Gas de Cola 1, 3,5.	1
Cambiar válvulas de aire burdo hacia proceso de las Plantas de Azufre 3, 4, 5 y 6 y las válvulas automáticas de control de flujo hacia el desfogue atmosférico de los sopladores de las Plantas de azufre 3, 4, 5, 6.	2.5
Asistencia técnica del licenciador para el arranque de la Planta de Gas de Cola No. 1, 3, 5.	1
Instalación de un analizador de H ₂ S e Hidrocarburos en la llegada de gas ácido a Plantas de Azufre 3, 4, 5,6.	1
Instalación de actuadores eléctricos en las válvulas de 24" de salida del tercer condensador de la Plantas de Azufre 1, 3, 4, 5,6.	2
La instalación de los bancos de cambiadores paralelos a los EA-7000 A/B y EA-8000 A/B.	5
Adquisición de control de presión de la torre regeneradora de H DG C.	0.5
Adquisición e instalación de un tanque separador de líquidos, de mayores dimensiones (el gemelo de D-05 o mayor) para las Plantas de Azufre 3,4,5 y 6	5
Estudio para optimizar la recuperación de gas ácido en los sistemas de amina de las plantas U-600 y U-400-2.	3
Adquisición de catalizadores de alta eficiencia, incluyendo T GTU 3 (CoMo)	4
Adquisición e instalación de medidores de flujo y analizadores de desfogue en cada planta	3
Adquisición y/o rehabilitación de medidores de flujo de gas amoniacal de aguas amargas 5,6, 7, 8 y Azufre 3, 4, 5,6.	2

El azufre que no fue posible recuperar y es enviado a la atmósfera se debe en gran medida a la capacidad de las plantas recuperadoras de azufre, en la figura 4.17 se muestra la capacidad actual de estas plantas. Además Pemex Refinación tiene planeado instalar también nuevas plantas de recuperación de azufre Claus con las siguientes características que se presentan en la tabla 4.30 y para dar cumplimiento a la NOM-148 se planea construir una planta de 100Ton/día de capacidad para la refinería de Minatitlán.

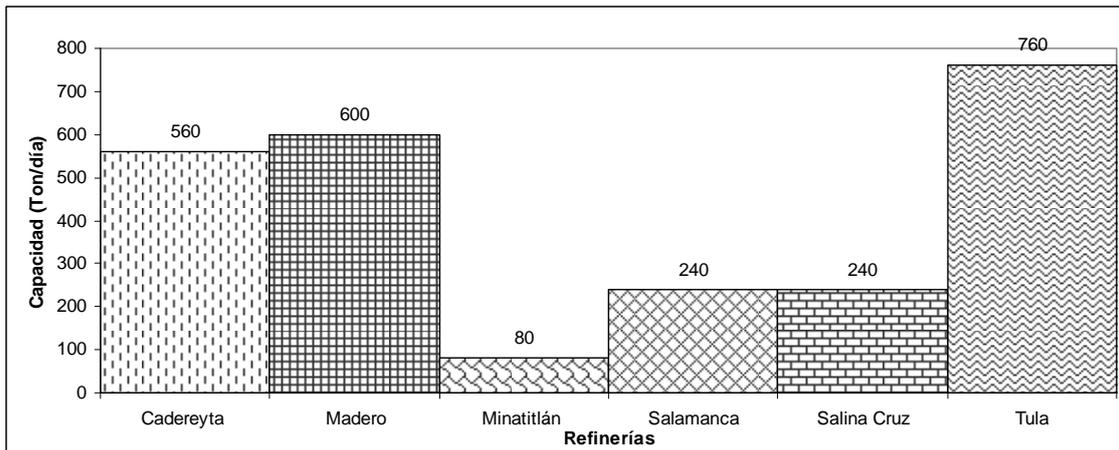


Figura 4.17 Capacidad de las plantas recuperadoras de azufre

Tabla 4.30 Características de las plantas recuperadoras de azufre Claus que se instalarán

Refinería	Capacidad (Ton/día)	Azufre recuperado (Ton/día)	Costo (MMUSD)
Cadereyta	120	117.8	60.2
Madero	150	57	68.8
Minatitlán	50	44.3	40
Salina Cruz	40	30	31.1

Por otra parte la NOM-148-SEMARNAT-2006 "Contaminación atmosférica. Recuperación de azufre proveniente de los procesos de refinación de petróleo", considera un porcentaje del 90% de recuperación de azufre en cada una de las refinerías; sin embargo, de acuerdo al balance de materia de azufre realizado se muestra este porcentaje en la figura 4.18.

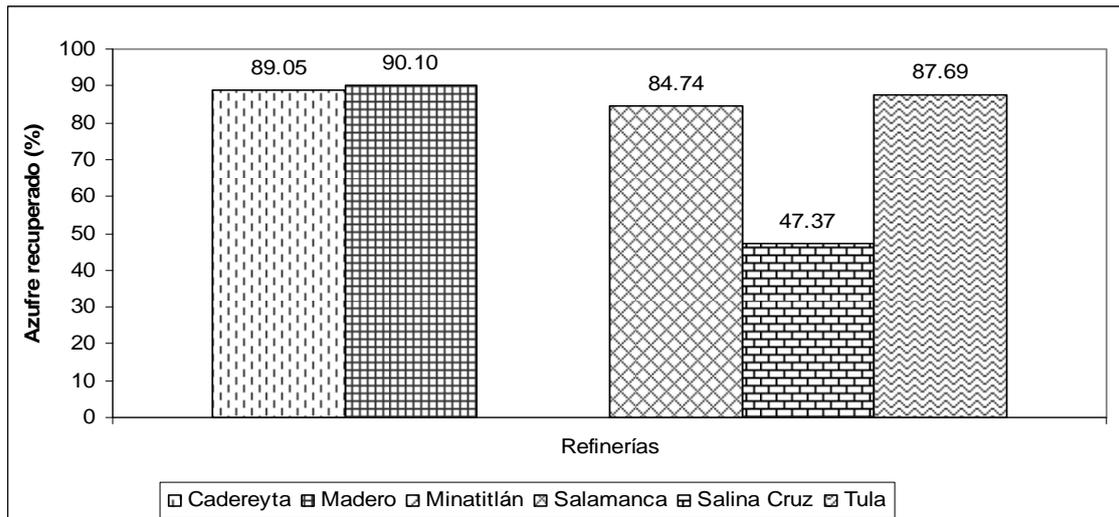


Figura 4.18 Porcentaje de azufre recuperado en el SNR

Considerando estos dos aspectos se tiene que la capacidad que tienen las plantas recuperadoras de azufre Claus, actualmente no son suficientes para el SNR, solo para el caso de la refinería de Cadereyta y Madero estas se encuentran recuperando el 90% y con las plantas que se instalarán estarán recuperando un porcentaje mayor al 90%, para la refinería de Minatitlán se espera que con las dos plantas que se planean instalar sea suficiente ya que actualmente la capacidad es solo de 80Ton/día y con las dos plantas que se planean instalar su capacidad sería de 230 Ton/día.

En el caso de Salamanca como ya se mencionó anteriormente se optó por la optimización de sus plantas de azufre, así como la desviación para el tratamiento de corrientes de gases amargos para poder obtener porcentajes de recuperación del 90%, ya que solo era necesario recuperar 6.58 Ton/día para cumplir con este porcentaje.

La refinería de Salina Cruz por su parte es la que actualmente tiene un porcentaje de recuperación de 47.37 por lo que la planta que planean instalar no será suficiente para recuperar el 90% por lo que se recomienda aumentar la capacidad de la planta que se va a instalar a 100 Ton/día para de esta manera recuperar diariamente 80 Ton/día y cumplir con la NOM-148.

Para la refinería de Tula se recomienda que optimice las plantas de recuperación de azufre con las que cuenta actualmente como en el caso de Salamanca ya que solo le hace falta recuperar 4.29 Ton/día.

Una vez realizado este análisis se muestra en la figura 4.19 la cantidad de azufre de las corrientes de salida del balance de azufre en términos de porcentaje, para conocer que influencia tiene cada corriente respecto al azufre que esta entrando.

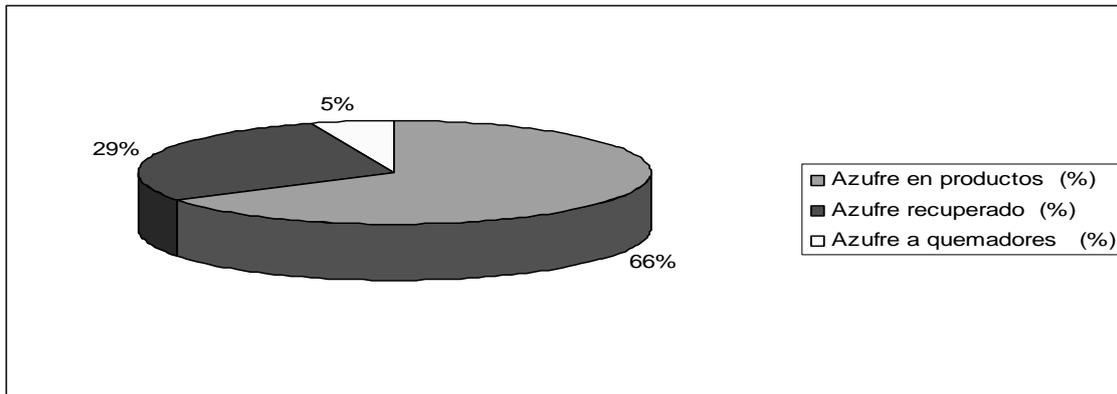


Figura 4.19 Salida de azufre promedio del SNR

Como se puede ver en la figura 4.19, del azufre que entra a las refinerías mediante el crudo y otros insumos, el 66% se queda en los productos que se elaboran en Pemex Refinación, posteriormente se observa que el 29% del azufre total se recupera mediante el proceso Claus en las refinerías mientras que el 5% se manda a los quemadores y oxidadores térmicos.

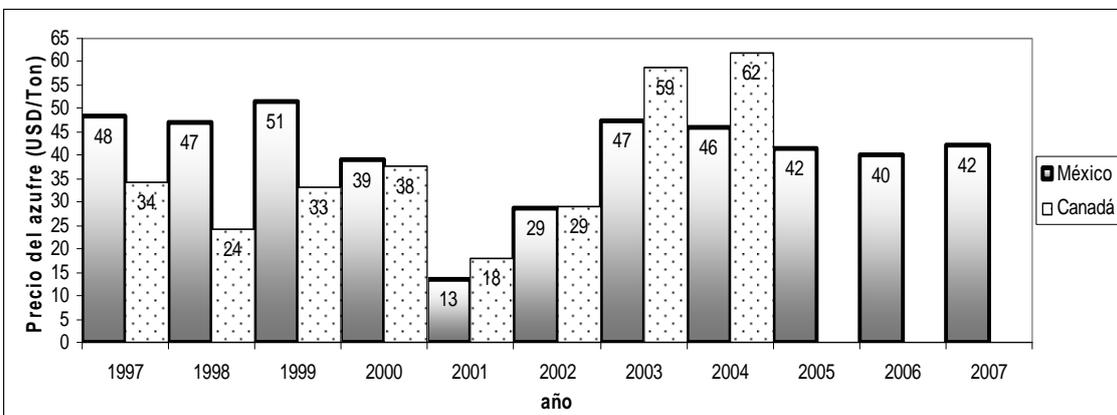
4.2.1 Producción y costo del azufre

De este azufre elemental que se recupera en el SNR, en la tabla 4.31 se muestra la producción, el azufre exportado y el azufre restante para el periodo de 1997-2007, donde se encontró que en promedio se producen 709 Mt de azufre (Mt = miles de toneladas) del cual se exporta en promedio 507 Mt/año quedando para el mercado nacional o para almacenamiento 202 Mt/año.

Tabla 4.31 Producción y exportación del azufre recuperado del SNR

Año	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	Media
Producción de azufre (Mt)	750	739	687	661	684	703	757	759	692	711	659	709
Azufre exportado (Mt)	501	568	513	507	478	448	535	607	494	484	439	507
Azufre restante (Mt)	249	171	174	154	206	255	222	152	198	227	220	202

De este azufre que se exporta el precio del azufre ha oscilado entre 13 a 51 dólares por tonelada de azufre; sin embargo, en la figura 4.20 se muestran los precios del azufre en México y Canadá.



Fuente: Canadian Natural Gas Focus, 2004 e Informe de Desarrollo Sustentable, 2007.

Figura 4.20 Precio del azufre en México y Canadá

Como se puede ver en la figura 4.20 el precio del azufre es muy económico, en promedio para México el precio de azufre es de 40.5 dólares por tonelada de azufre considerando el período de 1997 a 2007, mientras que para Canadá el precio es de 37.1 dólares por tonelada de azufre para el periodo de 1997 a 2004. Además se puede observar en la figura que el precio del azufre en el 2001 bajo significativamente a 13-18 USD/Ton de azufre; sin embargo, este precio a oscilado de 13 a 51 USD/ton para el caso de México y de 18 a 62 USD/Ton para Canadá.

Es por esta razón que a continuación se mencionan algunas alternativas para almacenar o dar usos al azufre que se produce actualmente en el mundo, ya que considerando que todos los países estarán disminuyendo la cantidad de azufre de sus combustibles y considerando que este azufre será recuperado, la cantidad de azufre que se produce aumentara provocando una mayor oferta de mercado.

4.2.2 Alternativas de almacenamiento

Algunas alternativas para almacenar el azufre, son mediante bloques superficiales, formación de pastillas Rotoform y de manera subterránea en cavernas.

Bloques Superficiales: Este almacenamiento se realiza encima de la tierra consiste en la solidificación de azufre líquido en bloques que van desde 10-20 metros de altura y cientos de metros de ancho en un pedazo de tierra. Esto se logra utilizando el aluminio para reforzar el perímetro del bloque y el azufre líquido posteriormente se vierte en el bloque creando capas de azufre líquido rojo caliente que después de ocho horas se regresa a un color amarillo, listo para venderse como lo muestra la figura 4.21. Este almacenamiento es un gran éxito si los productores tienen tierras disponibles, Syncrude tiene uno de los bloques más largos de azufre con 5.2 millones de toneladas métricas (Syncrude, 2005).



Figura 4.21 Almacenamiento de azufre por bloques

Al utilizar esta forma de almacenamiento, los beneficios que Syncrude ha tenido en el mercado, es que mantiene el suministro fuera del mercado y reduce la volatilidad de los precios. Tener la capacidad para bloquear es una ventaja añadida, ya que da a los productores la opción de vender el azufre o almacenar éste cuando empiece a disminuir el precio. Los gastos de almacenamiento oscilan alrededor de 5 a 10 dólares por tonelada (Syncrude, 2005).

Aunque hay una serie de ventajas en el almacenamiento de bloques superficiales, también hay varios impactos ambientales tales como la propagación de azufre y el

impacto que tiene sobre su entorno el H₂S y SO₂, son dos de los principales peligros que puede tener un impacto en el público en general durante o después del proceso de solidificación o eventos ecológicos, que pueden debilitar la integridad de los bloques que causan la disminución de los niveles de pH en el terreno, lo que afecta en la afluencia o descarga del agua (EniTecnologie,2004).

Pastillas Rotoform®: Es un producto que Shell produce, entre sus características principales esta que tienen una densidad y tamaño uniforme, lo cual ofrece muchas ventajas para el usuario final.



Estas pastillas pueden ser más eficientes y, medidas con precisión, lo que aumenta su contribución económica. Son reducidas las pérdidas del producto debido a la humedad y la acidez debido a su forma y compresión uniforme. Que no tengan bordes o esquinas para romper, elimina los problemas de seguridad de manipulación. En la tabla 4.32 se describen las propiedades de estas pastillas.

Tabla 4.32 Propiedades de las pastillas Rotoform®

Propiedades	% en peso
Azufre total	más de 99.8
Ceniza	<0.05
Arsénico	comercialmente libre
Carbono	<0.05
Selenio	comercialmente libre
Telurio	comercialmente libre
Color	amarillo brillante
Tamaño de partículas	99,5% 3,5 a 4,2 mm de diámetro
Densidad	1120 - 1200 kg/m ³
Ángulo	28 grados

Almacenamiento subterráneo:

EniTecnologie y Eni E & P división han propuesto métodos para la disposición permanente de azufre, que se basa en la colocación de azufre elemental en formaciones geológicas profundas ofreciendo dos opciones (Cobianco S. y Brignoli M, 2004):

- 1) Inyección de una solución acuosa de azufre en una cavidad geológica permeable a través del proceso Slurry Fracture Injection (SFI).
- 2) Colocación de azufre líquido en domos salinos en cavernas.

El proceso SFI consiste en mezclar y triturar azufre sólido en una solución acuosa e inyectarla a una cavidad geológica. Donde para que la estructura sea adecuada debe tener porosidad y permeabilidad. El proceso de inyección se debe llevar a cabo a una presión lo suficientemente alta para que la formación sea continuamente fracturada.

Las partículas del azufre sólido se encuentran suspendidas en una solución y llenan a las fracturas donde permanecen atrapadas, mientras que el agua se filtra por la roca porosa

El factor más crítico para este proceso es la disponibilidad de una adecuada formación geológica cercana a las instalaciones de producción de petróleo y gas: debe tener una profundidad de 500-2500 m. La configuración geológica ideal para operaciones a largo plazo consiste en una secuencia de tres estratos o niveles compuesta de un zona de inyección fija, la cual consiste en arenas permeables o fracturas suficientemente porosas, una zona de contención con una fractura ascendente al crecimiento y que pueda ser húmeda y, por último, una zona de confinamiento, la cual asegure un eficaz sello hidráulico a la inyección profunda.

El azufre es adecuado para SFI debido a que no es tóxico y es relativamente inerte químicamente, se inyecta en los niveles más bajos de la cavidad que se encuentran completamente aislados de los recursos hidrogeológicos, por lo tanto, los riesgos para las aguas subterráneas y el medio ambiente superficial son extremadamente bajos.

Almacenamiento de azufre en domos salinos

Otro proceso de almacenamiento de azufre a largo plazo es la inyección de azufre líquido en domos salinos, se trata de la inyección de soluciones líquidas de azufre en domos salinos. La solución líquida de azufre es preparada por las plantas recuperadoras que envían el azufre líquido a una unidad de perforación húmeda. La formación de domos salinos es producida a partir de la extracción de salmuera en operaciones mineras.

Un requisito básico para la aplicación de este proceso es la cercanía de operaciones de petróleo y gas a los domos salinos, además es necesario que los domos salinos cuenten con un volumen adecuado para garantizar el correcto asentamiento de un gran volumen del azufre líquido y una profundidad de 200-800 m. En la medida en que estos requisitos se cumplen esta tecnología de almacenamiento subterráneo es una respuesta eficaz, segura y amigable con el medio ambiente para la solución de almacenamiento de azufre.

4.2.3 Usos del azufre

Estas alternativas resultan una buena opción ya que se considera que en el futuro si ya no se ocupa petróleo como fuente de energía se seguirá ocupando el azufre para ciertos sectores que ocupan pequeñas cantidades de azufre para elaborar sus productos.

Hay una gran variedad de productos que se fabrican a partir de azufre y estos se ocupan en diferentes campos; en el caso de la agricultura el azufre es uno de los principales ingredientes en la producción de fertilizantes; en el sector fotográfico se ocupa para fotograbado.

A continuación se mencionan algunos productos o sectores que ocupan el azufre para elaborar sus productos: fertilizantes, alimento para animales, sellador de cemento, cine, asfalto, colorante, fungicidas, depuración de agua, detergentes, productos farmacéuticos, pegamento, celofán, rayón viscoso, celuloide, insecticidas, repelentes de roedores, deposición electrolítica o electrodeposición, cuero, explosivos de extinción de incendios, conservadores alimenticios, fósforos, neumáticos, pinturas, pigmentos, plásticos, papel, fotografía, vidrio, resinas, productos del petróleo, jabón,

sosa, disolventes, acero, almacenamiento para baterías, textiles, fibras sintéticas y procesos de Metalurgia.



Actualmente, se está utilizando el azufre como azufre extendido de asfalto modificado (Sulphur Extended Asphalt Modifier, SEAM). El SEAM es una mezcla patentada por Shell, es un pellet que contiene azufre, plastificante. Se funde fácilmente en contacto con la mezcla de asfalto en caliente y se dispersa rápidamente en la mezcla. Los pellets o gránulos de azufre a temperatura ambiente son fáciles y seguros de añadirse en el proceso de mezcla en caliente con asfalto y son agregados a una temperatura inferior a 145 ° C.

Características clave de desempeño

- Aumenta la rigidez de la mezcla
- Contribuye a reducir el craqueo térmico
- Permite una reducción de la temperatura de la mezcla de asfalto de 20-40 ° C, reduciendo el consumo de energía y las emisiones de partículas y compuestos orgánicos volátiles.
- Permite prolongar la vida de las carreteras convencionales reduciendo la profundidad de pavimentación.
- Reduce el agrietamiento a bajas temperaturas de pavimento.
- Facilitan la manipulación y el almacenamiento de azufre
- Los gastos de funcionamiento en la planta de mezcla de asfalto reducen el consumo de energía para la mezcla caliente en las plantas de asfalto reduciendo las emisiones de CO₂.

Almacenamiento y manipulación: SEAM se suministra a granel o en sacos, no reacciona con el agua y no es sensible a la radiación UV por lo que puede ser fácilmente almacenado además se almacena a temperatura ambiente.

CONCLUSIONES

Se realizó el balance de materia de azufre con los datos que se obtuvieron de la solicitud número 1857600066308 requerida a Pemex Refinación mediante el IFAI. Se cuantificó que la cantidad de azufre total en el 2008 fue de 3,955.20 toneladas de azufre al día en el SNR siendo 1, 443,648 toneladas de azufre al año las que entran al SNR. La cantidad de azufre que se recuperó mediante el proceso Claus fue de 386,265 toneladas de azufre elemental recuperadas durante el 2008 y se encontró que el azufre elemental que se había recuperado en el SNR, en el periodo de 1997-2007 era de 709 Mt de azufre al año, del cual se exportó 507 Mt/año quedando para el mercado nacional o para almacenamiento 202 Mt/año, este azufre sería el que se podría almacenar de manera subterránea.

Además, se cuantificó la cantidad de azufre que no fue posible recuperar y se emitió a la atmósfera en forma de SO₂, dando un total de 153,530 toneladas de SO₂ durante el 2008; si se comparan estas emisiones con las del 2007 que fueron 293,417 toneladas de SO₂ estas han disminuido 139,887 toneladas de SO₂, mejorando de esta manera con la calidad del aire, en términos de emisiones de azufre.

Al analizar el proyecto de calidad de combustibles mediante la NOM-148-SEMARNAT-2006, se determinó que el indicador de calidad, en este caso el porcentaje de recuperación de azufre se cumple en las refinerías de Cadereyta, Madero y Salamanca.

Se determinó que las plantas de recuperación de azufre Claus en las refinerías de Cadereyta y Madero son suficientes ya que cumplen con el 90% de recuperación tal como lo indica la NOM-148-SEMARNAT-2006; en el caso de la refinería de Salamanca esta al optimizar sus plantas de recuperación en abril del 2008 también empezó a cumplir con la norma. Sin embargo, para que las otras refinerías del SNR cumplan con esta norma se considera que Minatitlán necesita instalar una planta con una capacidad de 230 Ton/día, mientras para Salina Cruz se recomienda instalar una planta de 100 Ton/día debido a que su porcentaje de recuperación fue de 47.37 y para Tula se recomienda que optimice también sus plantas ya que el porcentaje de recuperación fue de 87.69%.

Se sabe que en estos momentos el mercado nacional e internacional del azufre tiene una serie de pérdidas ya que los costos de producción y logística resultan más costosos que el costo de recuperación al vender el azufre, además actualmente en el mundo, se está disminuyendo la cantidad de azufre de sus combustibles y considerando que este azufre será recuperado, la cantidad de azufre que se produce aumentara provocando una mayor oferta de mercado. Por esta razón es necesario que la industria petrolera empiece a ver al azufre como un producto primario y tome acciones para mitigar este creciente exceso de oferta por lo que es necesario crear una serie de alternativas para almacenar este producto ya que debido a la creciente oferta del azufre en el mercado se tiene que en México el precio de azufre es de 40.5 dólares por tonelada de azufre.

Se establecieron alternativas de almacenamiento para aprovechar el azufre que se está recuperando en el SNR como es mediante bloques superficiales, formación de pastillas Rotoform o de manera subterránea en cavernas. Se analizó que estas tecnologías tienen ventajas y desventajas particulares, la tecnología de bloques superficiales garantiza que puede proporcionar un almacenamiento seguro durante un máximo de una década; sin embargo, este azufre producido puede tener que esperar

durante muchas décadas para que el mercado se encuentre a favor de la comercialización además de que se necesitan grandes extensiones de tierra, el almacenamiento subterráneo tiene la ventaja de ser eficaz, seguro, amigable con el medio ambiente y potencialmente recuperable a través de variaciones en los procesos existentes mineros, tales como Frasch, como desventaja se tiene el costo de recuperación del azufre del subsuelo.

Se considera que estas alternativas resultan una buena opción ya que si en el futuro ya no se ocupa petróleo como fuente de energía se seguirá ocupando el azufre para ciertos sectores que ocupan pequeñas cantidades de azufre para elaborar sus productos como son fertilizantes, sellador de cemento, detergentes, productos farmacéuticos, insecticidas, explosivos de extinción de incendios, SEAM, conservadores alimenticios, fósforos, neumáticos, jabón y procesos de Metalurgia.

REFERENCIAS

1. BAZÚA R. E., HERNANDÉZ C. G., MONTERO A. S. y VENEGAS S. J. (2005). Evaluación costo beneficio de la mejora en la calidad de los combustibles automotrices en el país. México: Diciembre 2005.
2. BLUMBERG, K. O., WALSH, M. P., PERA, C. (2003). Low sulfur gasoline and diesel, the key to coger vehicle emissions. The International Council on Clean Transportation, 66pp.
3. CANADIAN NATURAL GAS FOCUS. (2004). The reference source for Canadian Natural Gas Information and Analysis. Abril 2004 Commodity Price Forecast: GLJ Energy Publications Inc., Volumen 17, Alberta, and Canadá.
4. CASTRO G. J., DURÁN DE BAZÚA C., DURÁN M. A. y RIVAS P. C. (2004). Eliminación de óxidos de azufre de corrientes gaseosas: Estado del arte. Serie: Química ambiental de la atmósfera, tercera edición, volumen 3. México D.F.
5. CÁRDENAS J. F. (2008). La refinería Francisco I. Madero se consolida como polo de desarrollo regional. Boletines Regionales. Pemex: 14 de Febrero de 2008, Tampico 009.
6. CÁRDENAS J. F. (2008). Cumple la refinería de Cadereyta con la nueva NOM-148-SEMARNAT-2006. Boletines Regionales. Pemex: 21 de Febrero de 2008, Monterrey 010.
7. CÁRDENAS J. F. (2008). PEMEX pone en marcha acciones orientadas a reducir la emisión de contaminantes en la refinería de Salamanca. Boletines Regionales. Pemex: 6 de Abril de 2008, Salamanca 018.
8. CÁRDENAS J. F. (2008). Petróleos Mexicanos pone en operación la sección de Tratamientos de Gas de Cola. Boletines Regionales. Pemex: 24 de Septiembre de 2008, Monterrey 054.
<http://www.pemex.com/index.cfm?action=news§ionID=118&catID=11386&contentID=18866>
9. CÁRDENAS J. F. (2008). PEMEX dicta conferencia en el marco del Foro Ambiental, que se lleva a cabo en Salamanca, Guanajuato. Boletines Regionales. Pemex: 31 de Octubre de 2008, Salamanca 056.
10. COBIANCO S. Y BRIGNOLI M. (2004). The underground solution. Sulphur Management: Eni Tecnología y Eni E & P Division.
11. COMISIÓN AMBIENTAL METROPOLITANA. (2002). Programa para mejorar la calidad del aire de la ZMVM 2002-2010. México.
12. DARLING T. y D. KAHLBAUM. (1999). Nationwide benefits of a low sulfur diesel fuel. Novi: Air Improvement Resource, Inc.
13. DIRECTORATE GENERAL ENVIROMENT. (2001). The costs and benefits of lowering the Sulphur content of petrol and diesel to less than 10 ppm. Brussels: European Commission.

14. ECMT. (2000). Fuel sulphur limits. Paris: European Conference of Ministres of Transport.
15. EDGAR. (2001). Emission database for global atmospheric research, versión 3.2. Balkema Publishers/Swets & Zeitlinger Publishers.
16. EPA. (2000). Regulatory Impact Analysis: Heavy-duty engine and vehicle standards and highway diesel fuel sulfur control requirements. Washington, D. C.: U. S, Environmental Protection Agency.
17. FREDRIKSSON, M. (2000). Impact of a 10 ppm sulphur specification for transport fuels on the EU refining industry. Brussels: Concawe.
18. GALLARDO, L. M. (2008). Inicia Pemex Refinación la fase de gasolinas del proyecto. Boletín No. 156: Pemex, 11 de Septiembre de 2008.
19. GARY, J. y HANDWERK G. (2001). Petroleum Refining Technology and Economics". USA: Editorial Marcel Dekker Inc., 441p.
20. GOBIERNO DEL DISTRITO FEDERAL (2000). Inventario de Emisiones Zona Metropolitana del Valle de México 1998.
21. GREENWOOD, G. (2002). Sulfur removal from gasoline and diesel: Reaching low levels without sacrificing fuel quality or quantity. Documento presentado en el diecisieteavo World Petroleum Congress, Rio de Janeiro, September 1-5.
22. HAMMITT, J. K. e IBARRARÁN M. E. (2005). The economic value of reducing fatal and non-fatal occupational risks in Mexico City using actuarial and perceived risk estimates. Harvard Initiative for Global Health (HIGH).
<http://www.globalhealth.harvard.edu/Files/Working%20Paper%20No%203.pdf>
23. HENRY G. J. y HEINKE G. W. (1996). Ingeniería Ambiental, Segunda Edición, Prentice Hall, España. pp. 492-566.
24. Informe 2007 de desarrollo sustentable. (2007). Pemex.
<http://desarrollosustentable.pemex.com/portal/index.cfm?action=content§ionID=2&catID=681>.
25. Instituto Nacional de Ecología (2006). Reporte sobre factores de emisión y consumo de combustible. Reporte interno.
26. JIMÉNEZ C. B. (2002). La Contaminación Ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada. Editorial Limusa, México 2002. Segunda edición.
27. LOOMIS D., CASTILLEJOS M., GOLD D., McDONNELL W. y BORJA A. (1999). Air pollution and infant mortality in Mexico City. Epidemiology 10:118-123.

28. MATAR S. y HATCH L. (2001). Chemistry of Petrochemical Processes. Segunda Edition. USA: Gulf Professional Publishing, 391p.
29. MCKINLEY G., ZUK M., HOJER M., AVALOS M., GONZÁLEZ I., INIESTRA R. (2005). Quantification of local and global benefits from air pollution control in Mexico City. Environmental Science & Technology, 39 (7), 1954.
30. MELGAR ASOCIADOS (2004). Análisis del Estudio Melgar Asociados- Estadística de la Población de Vehículos en México 1972-2004.
31. MOLINA, L. T. y MOLINA M. J. (2006). Improving air quality in megacities: Mexico City case study. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, USA: Journal: Wiley InterScience.
32. NOM-022-SSA1-1993 (1994). Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto al bióxido de azufre (SO₂). Valor normado para la concentración de bióxido de azufre (SO₂) en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población. Diario Oficial, 23 diciembre de 1994.
33. NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. (2006). Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental. Diario Oficial, lunes 30 de enero de 2006.
34. NOM-148-SEMARNAT-2006. (2007). Contaminación atmosférica. Recuperación de azufre proveniente de los procesos de refinación del petróleo. Diario Oficial, miércoles 28 de noviembre de 2007.
35. OLSHOORN X. Y CESAR H. (2002). Improving Air Quality in Metropolitan Mexico City: An Economic Valuation. México, D.F., World Bank, Policy Research. Documento No. 2785.
36. OMICEN B., LONCARIC B. y BRKIC V. (2001). Waste Disposal by Injection into Deep Wells. Trabajo presentado en la 23 ASME Energy Sources Technology Conference and Exposition, Houston, Febrero 5-7.
37. PARKASH, S. 2003. Refining Process Handbook". USA: Gulf Professional Publishing, 712 p.
38. PEMEX REFIACIÓN. (2004). Reducción de azufre en combustibles mexicanos, presentación presentada en Abril de 2004.
39. PEMEX REFINACIÓN (2005) Programa maestro para mejorar la calidad de los combustibles (NOM-086). Presentación para las negociaciones con Secretaría de Hacienda. Versión 21 de septiembre de 2005.
40. RODRÍGUEZ M. N. y JARAMILLO R. A. Nuestros productos, Gasolinas, Evolución de los requerimientos de calidad de los productos petrolíferos, Revista Octanaje No 13.
41. RODRÍGUEZ M. N. y JARAMILLO R. A. Nuestros productos, Evolución de la Calidad del diesel en México, Revista Octanaje No 5.

42. RODRÍGUEZ M. N. Y LEIVA M. A. (1999). EL diesel. Revista Octanaje: Nuestros Productos, Agosto 1999, No. 24.
43. ROMIEU I., MENESES F., SIENRA J., HUERTA J., VELASCO S., WHITE M., ETZEL R., HERNÁNDEZ M. (1995). Effects of urban air pollutants on emergency visits for childhood asthma in Mexico City. Am J. Epidemiology 136: 1524-1531.
44. SECRETARÍA DE SALUD (2004). Base de datos de mortalidad.
45. SEMARNAT (2004). Grupo de trabajo para Mejorar la Calidad de Combustibles. Presentación ante la Oficina de Políticas Públicas de Presidencia. Marzo 2004.
46. SEMARNAT y SENER. (2005). Proyecto de modificación del PROY-NOM-086-SEMARNAT-SENER-2005. Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental.
47. SEMARNAT, INE y PEMEX REFINACIÓN. (2006). Estudio de evaluación socioeconómica del proyecto integral de calidad de combustibles. Reducción de azufre en gasolinas y diesel. Lunes 23 de junio de 2006.
48. SHI J. P. y R. M. Harrison. (1999). Investigation of Ultrafine Particle formation during diesel exhaust dilution. Environmental Science and Technology 33: 3730-3736.
49. SIMAT. (2006). Programa para mejorar la calidad del aire de la Zona Metropolitana del Valle de México 2002-2010
50. STEVENS G. (2005). Quantifying the Benefits of Reducing Sulfur in Mexico's Fuels. Harvard Center for Risk Analysis, Boston.
51. STUNTZ, G. F. y PLANTENGA F. L. (2002). New Technologies to meet the low sulfur fuel challenge. Documento presentado en el diecisieteavo World Petroleum Congress, Rio de Janeiro, September 1-5.
52. TOBIAS, H. J. (2001). Chemical Analysis of Diesel Engine Nanoparticles Using a Nano-DMA/Thermal Desorption Particle Beam Mass Spectrometer. Environmental Science and Technology 35: 2233-2243.
53. TORRES M. V. (2000). Acute morbidity at primary care settings and air pollution in Mexico City. Master in Sciences, National Institute of Public Health. Cuernavaca, Morelos, México.
54. SOTRES F. (2008). Aplica Pemex acciones para mejorar la calidad del aire en Salamanca, Guanajuato. Boletín No. 211: Pemex, 10 de Diciembre de 2008.
55. VAN VELZEN, D. (1991). Sulphur dioxide and nitrogen oxides in industrial waste gases: Emission, Legislation and Abatement, ESC, Bruselas, Bélgica.

56. WALSH, M. (2005). Status Report: Low Sulfur Diesel Fuel Trines Worldwide.
57. WAHLIN, P. (2001). Pronounced decrease of ambient particle number emissions from diesel traffic in Denmark alters reduction of the sulphur content in diesel fuel. Atmospheric Environment 35:3549-3552. Worldwide Winter Diesel Fuel Quality Survey 2004, Infineum.
58. XIA-DONG, G. (2002). SSHT process: A low cost solution for low sulfur and low aromatic diesel. Documento presentado en el diecisieteavo World Petroleum Congress, Rio de Janeiro, September 1-5.
59. YU RONNIE. (2005). What are we going to do with all that Sulphur? University of Alberta school of business, 28 de febrero del 2005.

SITIOS DE INTERNET

60. Agencia de Protección Ambiental (Environmental Protection Agency): <http://www.epa.gov> (Agosto, 2008)
61. Alberta Sulphur Research Limited (ASRL), Center for Applied Catalysis and Industrial Sulfur Chemistry: <http://www.chem.ucalgary.ca/asr/> (Febrero, 2009)
62. Anuario estadístico 2008. Publicaciones anuales (2008). Pemex. (Septiembre, 2008)
<http://www.pemex.com/index.cfm?action=content§ionID=2&catID=2624&contentID=2633>
63. Centro Mario Molina: [http:// www.centromariomolina.org](http://www.centromariomolina.org) (Agosto, 2008)
64. Instituto Nacional de Ecología: [http:// www.ine.gob.mx](http://www.ine.gob.mx) (Noviembre, 2008)
65. Petróleos Mexicanos: <http://www.pemex.com> (Septiembre, 2008)
66. Secretaría del Medio Ambiente <http://www.sma.df.gob.mx> (Noviembre, 2008)
67. Shell Canada Limited-Sulphur: http://www.shell.ca/home/content/can/shell_for_businesses/sulphur/dir_sulphur.html (Marzo, 2009)
68. Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México (SIMAT) <http://www.sma.df.gob.mx/simat> (Octubre, 2008)
69. The Sulphur Institute (TSI): <http://www.sulphurinstitute.org/> (Febrero, 2009)
70. The International Council on Clean Transportation : <http://www.theicct.org> (Agosto, 2008)