

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

ESTUDIO DE UNA ETAPA DE OXIDESULFURACIÓN (ODS) EN UNA PLANTA  
REFINADORA PARA PRODUCIR DIÉSEL DE ULTRA BAJO AZUFRE.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A

IGNACIO SENOBIO ROJAS

DIRECTOR DE TESIS

M. EN I. ARMANDO MALDONADO SUSANO

MÉXICO D. F.

ABRIL DE 2016



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

## **DEDICATORIA**

A mis padres y a mis hermanos

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecer a la Comisión Nacional para el Uso Eficiente de la Energía (Conuee), en especial al área de Movilidad y Transporte, por permitirme desarrollar el tema y asesorarme en puntos importantes del proyecto.

A mis padres por brindarme el apoyo incondicional y estar presentes siempre que necesito fuerzas para seguir adelante, contar con ellos me llena de energía para luchar por mis objetivos.

A mis amigos y compañeros de la carrera por permitirme comprender la importancia del trabajo en equipo y el valor de la amistad.

A la UNAM y a la Fes Zaragoza por darme la formación académica necesaria para emprender el desarrollo de la Ingeniería.

A mis profesores de la carrera, quienes se empeñan cada día por compartir su conocimiento con los alumnos, ofreciéndoles la posibilidad de aprender y comprender los fenómenos del entorno.

A mi asesor de tesis el M. en I. Armando Maldonado Susano por su apoyo, conocimiento brindado y motivación constante. En momentos donde no estuve seguro qué camino tomar o dude de la trascendencia de este proyecto; él me guio y me asesoró mostrándome las herramientas necesarias para seguir adelante.

# ÍNDICE

Lista de Figuras y Tablas. ....	7
RESÚMEN.....	8
INTRODUCCIÓN .....	9
OBJETIVOS .....	10
Capítulo I.- Antecedentes.....	11
1.1.    Uso del diésel como combustible vehicular.....	11
1.2. Evolución de combustibles vehiculares en México.....	11
1.3. Calidad de los combustibles fósiles en otros países.....	12
1.4. Antecedentes de la Refinación.....	13
1.5. Situación de la contaminación atmosférica en México.....	16
1.6. Importancia del sector transporte en México sobre el consumo de combustibles vehiculares. .....	17
1.7. Producción de diésel en México, tendencias e importancia.....	19
Capítulo II.- Generalidades para la mejora de los combustibles.....	22
2.1. Combustible.....	22
2.1.1. Definición de combustible.....	22
2.1.2. Combustibles utilizados en el sector transporte vehicular.....	22
2.2. Diésel.....	23
2.2.1. Definición.....	23
2.2.2. Composición del diésel.....	24
2.2.3. Propiedades del diésel.....	26
2.3. Efectos del contenido de azufre en el diésel.....	27
2.3.1. Impacto del azufre en la calidad del aire.....	27
2.3.2. Impacto del azufre en el motor del vehículo.....	28
2.3.3. Efectos del azufre en la salud.....	28
2.3.4. Efectos del azufre en las tecnologías de tratamiento de gases de combustión.....	29
2.4. Refinación del petróleo y obtención del diésel.....	30
2.4.1. Refinación del petróleo.....	30
2.5. Diésel en México.....	32
2.5.1. Tipos de diésel en México.....	32
2.6. Procesos de desulfuración de diésel.....	33

2.6.1. Hidrodesulfuración (HDS).....	33
2.6.2. Destilación reactiva.....	36
2.6.3. Biodesulfuración.....	36
2.6.4. Adsorción.....	37
2.6.5. Desulfuración Oxidativa (ODS).....	37
2.7. Comparación y evaluación de los diferentes procesos de desulfuración del diésel.....	38
2.8. Desulfuración Oxidativa (ODS).....	39
2.8.1. Reacciones de oxidación de compuestos tiofénicos para obtener las sulfonas.....	40
2.8.2. Procesos que utilizan la desulfuración oxidativa.....	41
2.8.3. Catalizadores utilizados en ODS.....	42
Capítulo III.- Evolución, seguimiento y caracterización del diésel, normatividad en México y el mundo.....	44
3.1. Importancia de las normas relativo a la calidad de los combustibles.....	44
3.1.1. Importancia ambiental de las normas en el sector transporte.....	44
3.1.2. Importancia tecnológica de las normas en el sector transporte.....	44
3.2. Normas Oficiales Mexicanas relacionadas con el diésel y el sector del transporte vehicular.....	45
3.2.1. NOM-044-SEMARNAT-2006.....	45
3.2.2. Comparación EPA 2010 y EURO VI.....	46
3.2.3. NOM-042-SEMARNAT-2003.....	46
3.2.4. NOM-045-SEMARNAT-2006.....	48
3.2.5. NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, ESPECIFICACIONES DE LOS COMBUSTIBLES FÓSILES PARA LA PROTECCIÓN AMBIENTAL.....	48
3.3. Agencia de Protección al Ambiente de Estados Unidos (EPA).....	51
3.3.1. Estándares EPA relativas al sector transporte.....	52
3.4. Estándares EURO relativas al sector transporte.....	52
3.5. Importancia de los estándares internacionales para el uso generalizado del diésel como combustible vehicular.....	53
3.6. Requisitos del contenido de azufre en el combustible.....	54
Capítulo IV.- Proceso de reducción de azufre en el diésel.....	55
4.1. Contexto global en reducción de azufre presente en el diésel.....	55
4.1.1. Proceso convencional utilizado en México.....	55
4.2. Calidad del combustible diésel en México.....	56

4.3. Propuesta de reducción de azufre usando oxidesulfuración ODS como etapa en una refinería.	56
4.4. Descripción de refinerías en México y selección de caso base para el proceso de reducción de azufre.	56
4.4.1. Descripción de la Refinería Ing. Antonio Dovalí Jaime.	57
4.5. Diagrama de flujo Refinería.	60
4.6. Esquema de ODS.	60
4.7. Descripción de reactivos utilizados en la etapa de ODS.	61
4.7.1. Agente oxidante.	61
4.7.2. Agente extractor.	61
4.7.3. Catalizador.	62
4.8. Descripción por etapas del proceso de ODS como complemento de la HDS en la Refinería Ing. Antonio Dovalí Jaime en Salina Cruz, Oaxaca.	62
4.8.1. Etapa 1: Recepción del diésel previamente hidrotratado.	62
4.8.2. Etapa 2: Tanque de mezclado.	63
4.8.3. Etapa 3: Reacciones de oxidación y formación de sulfonas.	63
4.8.4. Etapa 4: Separación de diésel UBA y sulfonas.	64
4.8.5. Fase 5: Obtención de las sulfonas.	64
4.9. Cantidad de sustancias que se utilizan y se forman durante el proceso.	64
4.10. Balance de materia general de la etapa de ODS.	68
4.11. Diagrama de flujo de proceso etapa de oxidesulfuración.	69
<b>Capítulo V.- Beneficios de utilizar diésel de ultra bajo azufre como combustible vehicular en México.</b>	<b>70</b>
5.1. Sociales.	70
5.1.1. Salud humana.	70
5.1.2. Gasto en enfermedades derivadas de la contaminación.	71
5.2. Ambientales.	73
5.2.1. Efecto invernadero.	73
5.2.2. Contaminación.	73
5.3. Económicos.	74
5.3.1. Demanda de diésel UBA.	74
5.3.2. Comercialización de sulfonas.	75
5.4. Tecnológicos.	76

5.4.1. Refinación del petróleo. ....	76
5.4.2. Vehicular. ....	77
5.4.3. Catálisis. ....	78
<b>Capítulo VI.- Conclusiones.....</b>	<b>79</b>
<b>Mesografía. ....</b>	<b>81</b>

### **Lista de Figuras y Tablas.**

#### Tablas.

1. Implementación de diésel de bajo azufre (500 ppm máximo) en algunos países.
2. Cronología de la Refinación de Petróleo.
3. Producción de diésel en México.
4. Composición típica del diésel.
5. Intervalos característicos de las variables de proceso de hidrotratamiento.
6. Procesos de desulfuración del diésel.
7. Nomenclatura común de los compuestos tiofénicos
8. Cambios tecnológicos en vehículos a diésel.
9. Límites máximos permisibles de emisión para vehículos que utilizan diésel.
10. Especificaciones del diésel.
11. Descripción de los estándares EPA para vehículos pesados.
12. Descripción de estándares EURO.
13. Descripción de refinerías en México.
14. Equipos de proceso Refinería Salina Cruz, Oaxaca.
15. Servicios principales Refinería Salina Cruz, Oaxaca.
16. Taques de almacenamiento Refinería Salina Cruz, Oaxaca
17. Composición propuesta de partículas tiofénicas.
18. Relación entre compuestos tiofénicos y cantidad requerida de TBHP (Terbutil Hidroperóxido).
19. Cantidad de sulfonas formadas.
20. Cantidad de reactivos y productos involucrados en el proceso.

#### Figuras.

1. Volumen de las ventas internas en México de gasolina y diésel.
2. Demanda nacional anual de gasolina y diésel como combustibles vehiculares.
3. Consumo de combustible por tipo de transporte.
4. Consumo por tipo de combustible en el autotransporte.
5. Ubicación de las seis refinerías de PEMEX en México.
6. Esquema típico de una refinería.
7. Esquema del proceso de ODS



## RESÚMEN

La presente tesis se elaboró con base en la revisión realizada de los procesos existentes para desulfurar el diésel (eliminar el azufre para mejorar la calidad del combustible) a las especificaciones de ultra bajo azufre (10 ppm), se seleccionó el proceso de oxidesulfuración (ODS) como etapa complementaria de la hidrodesulfuración (HDS), el cual es el proceso que se utiliza actualmente. El gasto de energía para la ODS es menor en comparación a los demás procesos, al llevarse a cabo a condiciones atmosféricas de presión y temperatura menor de 80° C. Los reactivos seleccionados que conjuntamente con el proceso aumentan la selectividad de las reacciones de oxidación y la extracción de compuestos azufrados en el diésel que son: etanol, terbutil hidroperóxido y CoMo-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador. Se tomó como referencia la producción de 45,489 bd de PEMEX DIÉSEL (500 ppm de azufre) de la refinería Ing. Antonio Dovalí Jaime, en Salina Cruz, Oaxaca, para idealizar la magnitud del uso de ODS como una etapa en la refinería. Al ser la ODS un proceso que transforma los compuestos de azufre presentes en el diésel a sulfonas para después ser extraídos, hay una pérdida de combustible de 0.06%.

Se desarrolló esta tesis para descubrir un proceso que pueda contribuir al ahorro de la energía, para evitar el uso de la HDS profunda la cual opera a condiciones severas de presión y temperatura. La ODS es una alternativa de un proceso que puede ser empleado y utilizado como una etapa complementaria a una HDS normal. Si se utilizada únicamente ODS para desulfurar el diésel sin un tratamiento previo la cantidad de reactivos que tienen que utilizarse sería muy grande. La pérdida del 0.06% requiere ser evaluada con respecto al valor comercial que puede obtenerse de las sulfonas formadas y decidir que es preferible; utilizar HDS profunda con altos gastos energéticos sin pérdida de combustible o ODS con niveles bajos de consumo de energía y pérdidas de combustible de alrededor de 0.06%. Desde el punto de vista técnico de este trabajo se recomienda hacer uso de los dos procesos HDS normal y ODS para aprovechar las ventajas que tiene cada una de estas técnicas de desulfuración.

## INTRODUCCIÓN

La importancia de generalizar el uso de diésel de ultra bajo azufre tiene beneficios principalmente en cuatro aspectos cotidianos con los que estamos en constante interacción, los cuales son: salud humana, ambiente, economía y tecnología.

La disminución de azufre en el diésel contribuye a la reducción de emisiones contaminantes derivadas del sector transporte, ya que es un combustible utilizado ampliamente a nivel nacional y mundial. Las partículas formadas durante la combustión afectan directamente a la calidad del ambiente, contaminando y provocando enfermedades respiratorias a la sociedad, principalmente en zonas de gran afluencia vehicular, donde se está en contacto directo con estos contaminantes. El CO<sub>2</sub> es un contaminante que se emite al hacer uso de combustibles fósiles y contribuye al aumento en la temperatura del planeta, lo que es conocido como calentamiento global.

Hacer uso de combustibles sin azufre, como el diésel de ultra bajo azufre reduce la emisión de CO<sub>2</sub> al ambiente, además de que este producto podría ser en México el que guie la expansión del mercado de combustibles limpios, entre ellos están el biodiesel, gas natural, etanol, hidrógeno, energía solar, energía eléctrica, biogás, gas L. P., por mencionar algunos. La principal característica de estos combustibles es que buscan ser sustentables, contrario a los recursos fósiles, que se están agotando.

Visto desde un punto de vista económico la cantidad de diésel que es importado en el país para satisfacer la demanda vehicular es el 44% de las ventas totales<sup>1</sup>, debido a la insuficiente capacidad de las refinerías en México y la falta de tecnología para poder procesar crudos pesados. De hecho, el país importa petróleo ligero proveniente de EU para procesarlo en sus refinerías. La diferencia entre petróleo ligero y pesado es precisamente la cantidad de azufre, entre más azufre tenga el crudo es más pesado. De aquí surge la necesidad y la importancia de generar tecnologías de desulfuración, si no es adoptando procesos nuevos, se puede seguir la tendencia de PEMEX a reconfigurar sus refinerías, optimizar sus procesos existentes y buscar cumplir las especificaciones que deben tener los combustibles con las instalaciones que se tienen. Ante esta idea la ODS puede implementarse como una etapa que ayude a la obtención de diésel de ultra bajo azufre, en conjunto con la etapa de HDS.

El crudo en México tiene entre 0.8% y 3.3% de azufre en peso<sup>2</sup>, la refinación del petróleo y la HDS normal reduce la cantidad de azufre en el diésel a 500 ppm, que es la cantidad de azufre que tiene el PEMEX DIÉSEL comercializado en el país. La ODS aprovecha este diésel previamente desulfurado para reducir aún más su nivel de azufre y producir diésel de ultra bajo azufre con 10 ppm.

---

<sup>1</sup> Dinero En Imagen. (31 de agosto de 2015). Importada 52% de la gasolina consumida. México.

<sup>2</sup> [www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos](http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos)

# **OBJETIVOS**

## **OBJETIVO GENERAL.**

Proponer un proceso de desulfuración de diésel para obtenerlo a condiciones de ultra bajo azufre.

## **OBJETIVOS PARTICULARES.**

- I. Evaluar los procesos existentes de desulfuración de diésel y seleccionar el más conveniente para México.
- II. Integrar una etapa de oxidesulfuración en la Refinería Salina Cruz, Oaxaca.
- III. Promover el uso de nuevas tecnologías de refinación del petróleo.
- IV. Conocer los efectos que el azufre presente en el diésel provoca a la sociedad y al ambiente.
- V. Describir el marco normativo en México en cuanto a emisiones contaminantes derivadas del combustible diésel y dar un panorama general de los estándares EPA y EURO.

# Capítulo I.- Antecedentes.

## 1.1. Uso del diésel como combustible vehicular.

En 1859 Edwin L. Drake perforó el primer pozo petrolero del mundo en Estados Unidos, logrando extraer petróleo de una profundidad de 21 metros. También fue Drake quien ayudó a crear un mercado para el petróleo al lograr separar el queroseno del mismo. Pero fue hasta 1895, con la aparición de los primeros automóviles, que se necesitó la gasolina, ese nuevo combustible que en los años posteriores se consumiría en grandes cantidades. Antes de 1914, ya existían en el mundo más de un millón de vehículos que usaban gasolina.

A pesar de que Rudolph Diesel inventó el motor que lleva su nombre, poco después de que se desarrolló el motor de combustión interna, su aplicación no tuvo gran éxito pues estaba diseñado originalmente para trabajar con carbón pulverizado. Cuando al fin se logró separar la fracción ligera de los gasóleos, a la que se le llamó diésel, el motor de Rudolph Diesel empezó a encontrar un amplio desarrollo.

La principal ventaja de los motores diésel en relación a los motores de combustión interna estriba en el hecho de que son más eficientes, ya que producen más trabajo mecánico por cada litro de combustible. Los automóviles con motor a gasolina sólo aprovechaban del 22 al 24% de la energía consumida, mientras que en los motores diésel este aprovechamiento fue del 35%.<sup>3</sup>

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

## 1.2. Evolución de combustibles vehiculares en México.

La situación en México sobre el medio ambiente y la cantidad de emisiones contaminantes de partículas que afectan en gran medida al bienestar social de la población, así como la calidad del aire presente en el país es un tema relevante y de gran importancia, el cual ha sido tomado en consideración. Se han establecido medidas normativas y reguladoras con el fin de reducir la cantidad de contaminantes presentes en el aire y controlar las problemáticas que esto trae consigo, mediante estrategias de especificación de componentes en los combustibles, entre las cuales destaca la reducción gradual de azufre, utilizando un combustible más limpio que al quemarse libere menor cantidad de partículas contaminantes.

Desde 1938 cuando Lázaro Cárdenas decreta la expropiación de los bienes muebles e inmuebles de 17 compañías petroleras a favor de la Nación surge Pemex como la única

---

<sup>3</sup> [www.bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/39/html/sec\\_7.html](http://www.bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/39/html/sec_7.html)

productora y comercializadora de petróleo en México y por ende de los combustibles requeridos por el parque vehicular en el país, de ahí comienza una larga historia de cambios y modificaciones en los productos que ofrecía Pemex al mercado.

A principios de los noventa Pemex Refinación elaboraba dos tipos de gasolinas automotores: Nova y Magna Sin, introducida en 1990, no contenía plomo y contaba con un octanaje equivalente a la gasolina regular sin plomo del mercado norteamericano. Existían dos tipos de gasolina Magna Sin: normal y oxigenada, esta última destinada a las zonas ambientalmente críticas, es decir, las zonas metropolitanas del Valle de México, Guadalajara y Monterrey, debido a que los oxigenantes reducen las emisiones de contaminantes, especialmente el monóxido de carbono.

A partir de la introducción de la gasolina Magna Sin comenzó el retiro paulatino de la gasolina Nova del mercado. De esta manera, las ventas de Nova pasaron de 66 por ciento del total de ventas de gasolinas de 1993 a cero en 1997. Asimismo, a partir de 1993, Pemex Refinación inicio la producción y distribución en el mercado nacional de la gasolina Pemex Premium, con un índice de octano de 93, superior al de la gasolina Premium del mercado norteamericano (92 octanos). En 2004 Pemex Refinación redujo el contenido de azufre en este combustible pasando de 500 a 300 ppm.

En lo que se refiere a diésel se efectuaron esfuerzos similares para mejorar su calidad. En la década de los noventa existían dos tipos: el Diésel Desulfurado con 1000 ppm de azufre y Pemex Diésel con un contenido de 500 partes por millón de azufre. En 1994 comenzó el retiro paulatino del primero de ellos, mediante el incremento en el volumen de producción de Pemex Diésel. El mercado nacional pronto conto con dos calidades de Pemex Diésel: uno para consumo en las zonas metropolitanas del Valle de México, Guadalajara y Monterrey, con un contenido de 300 ppm de azufre y otro para el resto del país, con 500 ppm de azufre. En 2004 Pemex Refinación inicio la producción de Pemex diésel de 50 ppm de azufre, para unidades de transporte público de la ciudad de México.<sup>4</sup>

### **1.3. Calidad de los combustibles fósiles en otros países.**

Estados Unidos, la Unión Europea, Japón, Australia y otros países industrializados han emprendido acciones para reducir los límites máximos permisibles de emisiones contaminantes en vehículos, a través de la introducción de mejores tecnologías, en conjunto con la reducción del contenido de azufre en sus combustibles. Siguiendo esta tendencia, varios países en desarrollo están tomando acciones similares para reducir el impacto del sector de transporte en la calidad del aire e integrar las estrategias de países industrializados.

---

<sup>4</sup> INECC, PEMEX, SEMARNAT. (2006). *Estudio de evaluación socioeconómica del proyecto integral de calidad de combustibles*. México, p. 17.

En Estados Unidos y Europa la introducción de nuevas tecnologías de control se da a la par de la producción de combustibles con “ultra-bajo” contenido de azufre, es decir, 15 ppm para 2007-2010 en EUA y 10 ppm a partir de 2009 en Europa. Otros países desarrollaron estrategias para reducir el contenido de azufre en sus combustibles. Por ejemplo, en el caso del diésel, Tailandia desarrollo una propuesta para contar con combustible con un máximo de 10 ppm de azufre para 2010. Vietnam y China adoptaron estándares de Europa en 2010 para autorizar los límites para la reducción del contenido de azufre en diésel a 50 ppm.<sup>5</sup>

Tabla 1. Implementación de diésel de bajo azufre (500 ppm máximo) en algunos países.

<b>ADOPCIÓN DE LA ESPECIFICACIÓN DE DIÉSEL DE BAJO AZUFRE (500 ppm máximo)</b>	
<b>PAIS</b>	<b>FECHA DE IMPLEMENTACIÓN</b>
Suecia	Enero de 1991
Dinamarca	Julio de 1992
Finlandia	Julio de 1993
EUA (Inc. California)	Octubre de 1993
Suiza	Enero de 1994
Noruega	Enero de 1994
Canadá	Octubre de 1994
<b>México (ZMVM)</b>	<b>Octubre de 1993</b>
Austria	Octubre de 1995
Taiwán	Enero de 1997
Japón	Mayo de 1997
Corea del Sur	Enero de 1998
Tailandia	Enero de 2000

Fuente: Pemex Refinación.

#### **1.4. Antecedentes de la Refinación.**

Tabla 2. Cronología de la Refinación del Petróleo.

<b>Año</b>	<b>Hecho</b>
1858	<ul style="list-style-type: none"> <li>Edwin L. Drake perfora en Estados Unidos el primer pozo petrolero del mundo lo cual da inicio a la era del petróleo.</li> </ul>
1880-1900	<ul style="list-style-type: none"> <li>En México se construye la primera refinería en el puerto de Veracruz llamada “el Águila” con una capacidad de proceso de 500 barriles</li> </ul>

<sup>5</sup> INECC, PEMEX, SEMARNAT. (2006). *op. cit.*, p. 22.

	<p>diarios (bpd).</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Se autoriza la construcción de una refinería en Árbol Grande, Tamaulipas con capacidad para procesar 2,000 bpd de petróleo crudo importado de los Estados Unidos.</li> </ul>
1901-1910	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Se construye en Ébano, San Luis Potosí una refinería dedicada a la producción de asfalto con capacidad de 2,000 bpd.</li> </ul>
1911-1920	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Se inaugura una refinería en el margen izquierdo del Río Pánuco, llamada “Doña Cecilia”, y posteriormente “Ciudad Madero” con una producción de 20 mil barriles diarios (mbd).</li> <li>• Se construye en Mata Redonda, Veracruz una refinería con capacidad de 75 mbd.</li> <li>• Se construye una planta de destilación primaria, en la Barra de Tuxpan, Veracruz, con capacidad para 20 mbd.</li> <li>• Comienza la construcción de cuatro plantas refinadoras en Puerto Lobos, localizado en la laguna de Taniahua en Veracruz.</li> <li>• Entra en operaciones la refinería “La Atlántica” con capacidad de 20 mbd</li> <li>• Se autoriza la construcción de una refinería en Pueblo Viejo, Ozuluama, Veracruz con capacidad de 10 mbd.</li> </ul>
1921-1930	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Se amplía la capacidad de la planta de destilación primaria de Barra de Tuxpan Veracruz a 30 mbd.</li> <li>• Se amplía la Planta "Doña Cecilia" (después Ciudad Madero) para alcanzar una capacidad de 75 mbd.</li> <li>• Se alcanza la producción de crudo de 193 millones de barriles al año (530,000 bpd).</li> <li>• La crisis en la producción del crudo obliga al cierre y desmantelamiento de las plantas.</li> </ul>
1931-1940	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Se inaugura el oleoducto Tampico-Azcapotzalco de 500 km.</li> <li>• Se inaugura una refinería Azcapotzalco con una capacidad de 7.5 mbd</li> <li>• Al realizarse la expropiación petrolera el 18 de marzo de 1938 se tenían las refinerías de Minatitlán, Ver.; Madero, Tamaulipas; Azcapotzalco, D.F.; Árbol Grande, Mata Redonda y Bellavista en Tampico, Tamaulipas con capacidad para procesar 102,000 bpd.</li> <li>• El 7 de junio de 1938 se expide el Decreto de Expropiación que funda a Petróleos Mexicanos.</li> </ul>
1941-1950	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Entra en operación la refinería de Poza Rica con capacidad de 5,000 barriles diarios (bpd).</li> <li>• El 20 de noviembre de 1946 se inaugura la refinería "18 de Marzo" en</li> </ul>

	<p>Azcapotzalco, D.F., con capacidad de 50,000 bpd.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• El 30 de julio de 1950 se inaugura la Refinería "Ing. Antonio M. Amor" en Salamanca, Guanajuato, con capacidad de 30,000 bpd.</li> <li>• El 26 de diciembre de 1950 entra en operación la refinería de Reynosa con capacidad para 4 mbd.</li> </ul>
1951-1960	<ul style="list-style-type: none"> <li>• El 23 de julio de 1955 se inauguran 7 plantas de destilación en Azcapotzalco y se llega a una capacidad de 100 mbd.</li> <li>• El 22 de febrero de 1956 se inaugura la nueva Refinería "Gral. Lázaro Cárdenas del Río" en Minatitlán, Ver., con capacidad de 50,000 bpd que incluye la primera planta de desintegración catalítica en México.</li> <li>• El 3 de marzo de 1958 comienza a operar el conjunto de instalaciones de Cd. Pemex en el Estado de Tabasco.</li> <li>• Se construye el poliducto Madero-Monterrey</li> <li>• Inician en la Refinería "Francisco I. Madero" en Tampico, Tamaulipas, las operaciones con plantas nuevas, estableciendo su capacidad de proceso de crudo en 125 mbd.</li> <li>• Se concluye el poliducto Monterrey-Gómez Palacio de 345 km.</li> </ul>
1961-1970	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Se inaugura la planta de absorción de Cd. Pemex, Tabasco con capacidad de procesamiento de 300 millones de pies cúbicos diarios de gas.</li> </ul>
1971-1980	<ul style="list-style-type: none"> <li>• El 18 de marzo de 1976 se inaugura la Refinería "Miguel Hidalgo" construida en terrenos de los municipios de Tula y Atitalaquia en el Estado de Hidalgo, con capacidad para procesar 150 mbd. Se amplían las Refinerías de Azcapotzalco, Madero, Minatitlán y Poza Rica a 105 mbd, 185 mbd, 270 mbd (incluye la fraccionadora de gasolina) y 38 mbd respectivamente. • Se terminaron y pusieron en operación siete plantas de la Refinería "Miguel Hidalgo" en Tula, Hgo., con capacidad combinada de 150,000 bpd.</li> <li>• El 18 de marzo de 1979 se inaugura la Refinería "Ing. Héctor R. Lara Sosa" en Cadereyta, Nuevo León con una capacidad de 100 mbd.</li> <li>• El 24 de agosto de 1979 se inaugura la Refinería "Ing. Antonio Dovalí Jaime" en Salina Cruz, Oaxaca, con una capacidad de 165 mbd.</li> <li>• En 1980 al entrar en operación la planta Combinada No. 2, de 135 mbd en la refinería de Cadereyta, nuestro país se coloca en el undécimo lugar como refinador, con una capacidad de proceso de 1,476mbd de petróleo crudo y líquidos procedentes del gas.</li> </ul>
1981-1990	<ul style="list-style-type: none"> <li>• El 29 de abril de 1981 se inaugura el Complejo Petroquímico "La Cangrejera" con capacidad para procesar 113 mbd de crudo y líquidos.</li> </ul>



	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Entran en operación las ampliaciones de la Refinería de Poza Rica, la cual llega a una capacidad de 72 mbd y la refinería de Salamanca, con una capacidad de 235 mbd.</li> <li>• Entra en operación la ampliación de la Refinería "Francisco I. Madero", la cual llega a una capacidad de 196 mbd.</li> <li>• Entra en operación la ampliación de la Refinería "Miguel Hidalgo" en Tula, Hgo., con la Planta Primaria No. 2 de 165 mbd, para llegar a 320 mbd de capacidad.</li> <li>• Se amplía la Refinería "Ing. Antonio Dovalí Jaime" en Salina Cruz, Oax. al entrar en operación la Planta Primaria No. 2 con capacidad para procesar 165 mbd. Se llega a la más alta capacidad de destilación atmosférica en el Sistema Nacional de Refinación de 1,679 mbd.</li> </ul>
1991-2000	<ul style="list-style-type: none"> <li>• El 16 de julio de 1992 se crea Pemex Refinación como empresa subsidiaria de Petróleos Mexicanos.</li> <li>• De 1993 a 1997 se contempló la construcción de varias plantas dentro del paquete ecológico, con el fin de mejorar la calidad de las gasolinas, diesel y combustóleo. Iniciaron operaciones las Plantas Catalíticas Núm. 2 y reductora de viscosidad en Salina Cruz, Oax</li> <li>• En 1997 se inician los programas de reconfiguración del Sistema Nacional de Refinación</li> <li>• En 1999 se tienen 6 refinerías con capacidad de proceso de 1,525 mbd.</li> <li>• Inicio de Operaciones del Proyecto Cadereyta</li> </ul>
2005-2006	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Actualización de la NOM-086-ECOL-1994, para el uso de combustibles más limpios.</li> <li>• Entra en vigor la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, que establece un programa calendarizado para la introducción de gasolina y diesel de ultra bajo azufre a nivel nacional.</li> </ul>
2008-A la fecha	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Desarrollo de estudios en reconfiguración de las Refinerías de PEMEX para obtener los combustibles a las especificaciones de ultra bajo azufre en la actualidad.</li> </ul>

Fuente: Petróleos Mexicanos. Pemex Refinación. Cronología de la Refinación.

### **1.5. Situación de la contaminación atmosférica en México.**

Las normas de calidad del aire se exceden con frecuencia en las principales zonas urbanas de nuestro país, se ha identificado una asociación entre la contaminación atmosférica, en particular por ozono y partículas, y un aumento en visitas a salas de emergencia por ataques de asma, infecciones respiratorias, bronquitis crónica, síntomas respiratorios, disminución

de la función pulmonar en niños, reducción en la variabilidad cardíaca, así como un incremento en la mortalidad en adultos e infantes.

Las fuentes de emisión de contaminantes a la atmósfera son diversas, es decir, no solo son consecuencia del uso vehicular, aunque los inventarios de emisiones existentes en las diferentes zonas del país muestran una contribución significativa del sector transporte. En las principales zonas metropolitanas este sector contribuye con la mayor parte de las emisiones de monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) e hidrocarburos (HC), así como un porcentaje elevado de bióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y material particulado (PM<sub>2.5</sub>). En general, los automóviles particulares que utilizan gasolina contribuyen con la mayoría de las emisiones de estos contaminantes, la excepción la constituyen las partículas suspendidas primarias, emitidas mayoritariamente por vehículos que utilizan diésel.

En la ZMVM las emisiones vehiculares se han reducido gracias a la reducción de los límites máximos permisibles en emisiones de vehículos a gasolina y diésel, los programas “Hoy no circula” y el de verificación vehicular. No obstante con el crecimiento continuo de la flota vehicular se prevé que las emisiones de este sector aumenten, aún con las tecnologías de control de emisiones actuales.

En países como Estados Unidos, los de la Unión Europea, Japón, Australia, entre otros, altamente industrializados, la introducción de nuevas tecnologías de control se da a la par de la producción de combustibles con ultra bajo contenido de azufre; 15 ppm en EUA y 10 ppm en Europa, actualmente se está desarrollando la tendencia de contar con combustibles limpios de cantidades menores de 10 ppm de azufre presente.

## **1.6. Importancia del sector transporte en México sobre el consumo de combustibles vehiculares.**

La situación mundial del transporte depende en un 98% de energías fósiles no renovables. El 80% del consumo de derivados del petróleo relacionados con la movilidad está destinado al autotransporte, y dentro de éste, los vehículos ligeros utilizan 80% de la gasolina, mientras que los camiones el 75% del diésel. En México, un estudio realizado en 2013 por la SENER concluyó que el mexicano promedio consume 397 litros de gasolina al año, 22% más que en Alemania, 71% que en Italia, 103% que en Chile, 141% que en España y Francia, 192% que en Argentina, 242% que en Brasil y 567% que el de China.<sup>6</sup> Por otro lado, el patrón de movilidad actual tiene consecuencias negativas en la calidad del aire, cambio climático, calidad de vida, productividad, seguridad vial, etc. Por lo anterior, existe un amplio margen para incrementar la eficiencia y sustentabilidad de este sector en México,

---

<sup>6</sup> CTS Embarq México. (2013). *Documento base para la elaboración de la “Estrategia de Transición para promover el uso de Tecnologías y Combustibles más Limpios” en el tema de ahorro de energía en transporte.* México, p. 1.

orientándonos a tecnologías más limpias y reduciendo los litros de combustible necesarios por kilómetro.

En 2009 se realizó un análisis de las estrategias necesarias para lograr una mayor eficiencia energética en el sector transporte utilizando el marco teórico “Evitar-Cambiar-Mejorar” (ECM) desarrollado por Eichhorst.<sup>7</sup> Este marco establece tres caminos complementarios para lograr un transporte más sustentable:

1. Evitar y reducir los viajes motorizados a través de la integración en la planeación de los usos de suelo y el transporte.
2. Fomentar políticas que contribuyan a cambiar a modos más sustentables tales como transporte público y movilidad no motorizada.
3. Mejorar las tecnologías de vehículos y combustibles en todos los modos de transporte para mejorar la eficiencia ambiental por cada kilómetro recorrido.

Uno de los principales determinantes del patrón de movilidad actual es el modelo de desarrollo urbano. El 80% de los mexicanos vive en ciudades, y estas se han desarrollado de forma 3D, es decir Dispersas, Distantes y Desconectadas. Esto afecta la calidad de vida de las personas, y tiene repercusiones importantes sobre el medio ambiente. Se requiere cambiar de paradigma de desarrollo urbano, hacia uno orientado al transporte sustentable. Este es un modelo urbano con planeación y diseño en torno al transporte público, que construye barrios compactos de alta densidad que permite a las personas gozar de una variedad de servicios y espacios públicos seguros, favoreciendo la movilidad en transporte público y no motorizado. Este modelo de ciudades facilita la provisión de transporte de alta calidad mediante la implementación de Sistemas Integrados de Transporte. El invertir en transporte público e infraestructura que promueva caminar y hacer uso de la bicicleta, genera empleo, mejora el bienestar humano y puede dar valor agregado a la economía regional y nacional. Para que se pueda implementar esta estrategia, es importante considerar que a mayor densidad urbana, es más fácil proveer transporte público de alta calidad que cuente con las especificaciones tecnológicas necesarias para el uso de combustibles limpios como el caso de gasolina de bajo azufre y diésel de ultra bajo azufre, por lo cual no se pueden separar las políticas urbanas de las de transporte, especialmente en un contexto de eficiencia energética.

---

<sup>7</sup> CTS Embarq México. (2013). *op. cit.*, p.1.

## 1.7. Producción de diésel en México, tendencias e importancia.

Hasta el 2012 la capacidad de Refinación en México se ha mantenido prácticamente constante en los últimos 15 años. Aunado a las acciones para mantener la capacidad de refinación, también se han implementado acciones para elevar los estándares de seguridad, y salud en el trabajo, y para reducir el impacto ambiental de la actividad petrolera, así como, otorgar confiabilidad e integridad mecánica a los sistemas y equipos de la infraestructura de refinación del petróleo.

En este sentido, es necesario fomentar la introducción de las mejores prácticas de gobierno corporativo y de mecanismos que permitan un mejor manejo y utilización de los hidrocarburos con seguridad y responsabilidad ambiental.

Tabla 3. Producción de diésel en México.

Refinería	Producción (mbd)	
	PEMEX Diésel	Diésel UBA
Cadereyta	19.748	47.584
Madero	40.589	0
Tula	36.608	15.11
Salamanca	23.278	0.003
Minatitlán	23.988	30.925
Salina Cruz	45.489	0

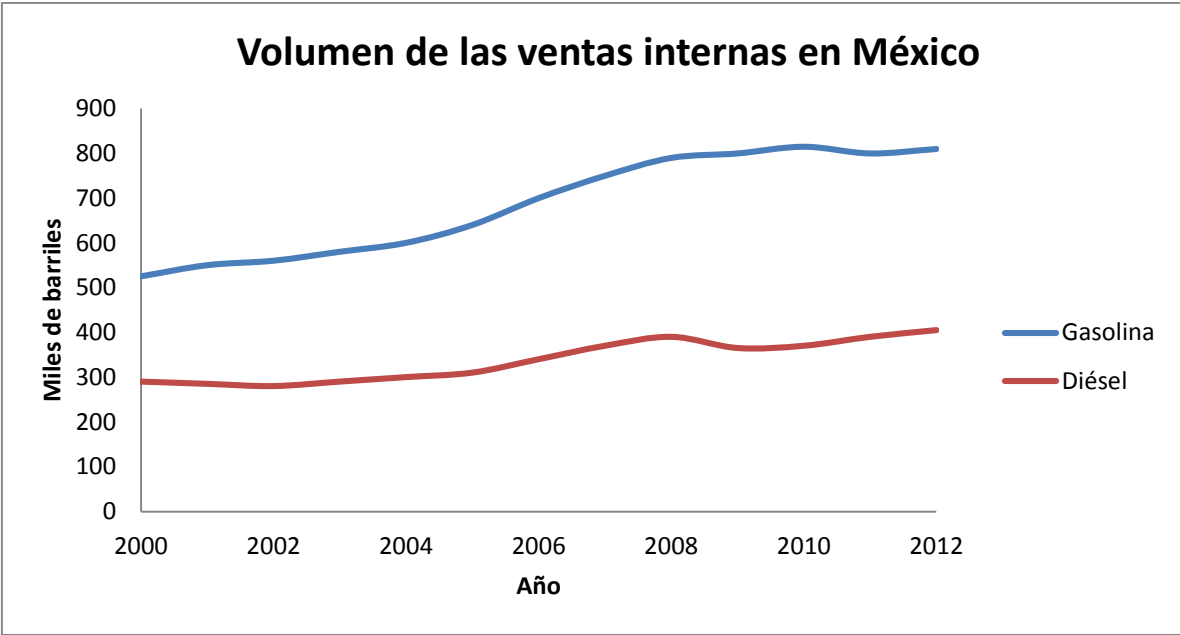
Elaboración propia. Con datos de SIE, Febrero de 2015.

Aunque en México la mayor parte del parque vehicular utiliza gasolina como combustible, en especial los automóviles particulares, el diésel es utilizado de igual manera en un amplio rango del sector transporte como lo es en: motores de combustión interna para vehículos de carga y transportes de pasajeros, para la generación de energía eléctrica de las diferentes industrias y en el transporte marítimo para la propulsión de las embarcaciones. Es por eso que en tendencia al uso de combustibles limpios que no afecten gravemente al ambiente, debe considerarse la importancia que el diésel representa como producto obtenido en la refinación del petróleo.

Podemos comprender la importancia del uso de combustibles limpios. Su principal característica es disminuir la emisión de contaminantes dañinos al ambiente expresados en partículas de SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, HC (hidrocarburos no quemados) y PM (material particulado), al momento de la combustión en el motor del vehículo.

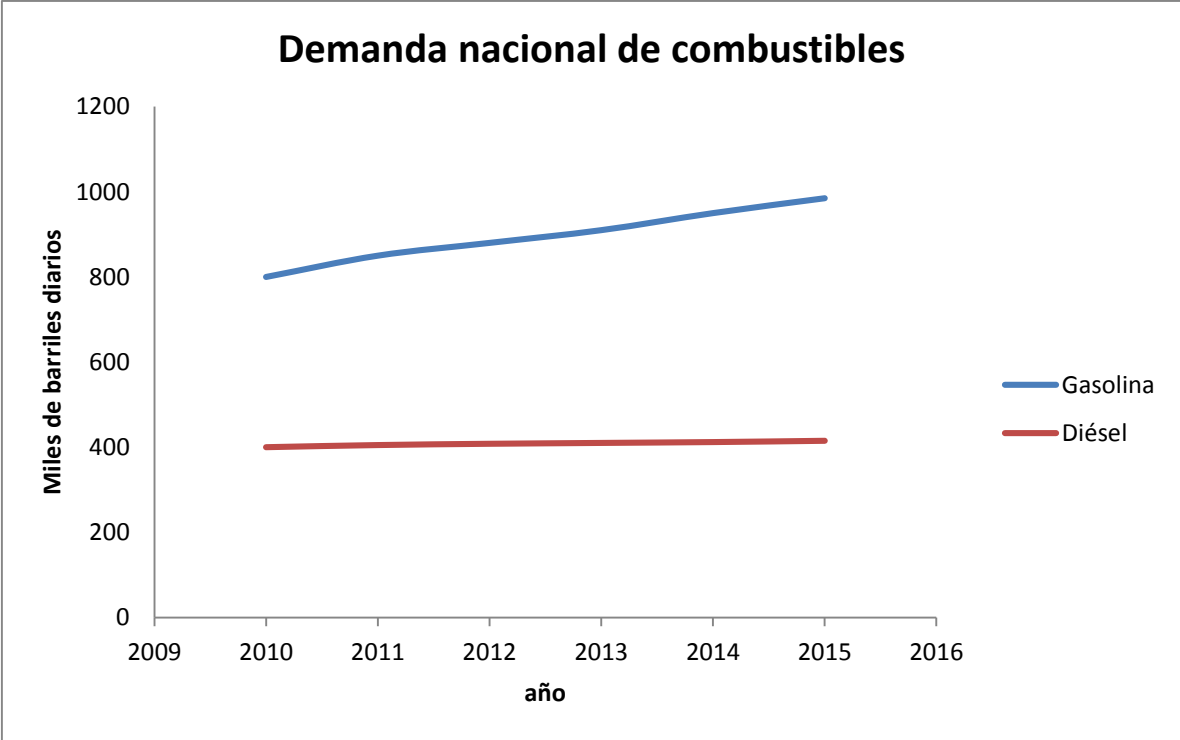
Para analizar la tendencia en ventas y producción anual de diésel y gasolina en México se presentan las gráficas siguientes.

Figura 1. Volumen de las ventas internas en México de gasolina y diésel.



Fuente: CONUEE, 1er “Foro de eficiencia energética en el transporte”, 2013.

Figura 2. Demanda nacional anual de gasolina y diésel como combustibles vehiculares.



Fuente: CONUEE, 1er “Foro de eficiencia energética en el transporte”, 2013.

Tanto en la primera como en la segunda gráfica se observan tendencias crecientes, lo que indica que cada año la necesidad de satisfacer los requerimientos de la sociedad en cuanto a la oferta de combustibles vehiculares es mayor, y por ende, la emisión de partículas contaminantes al ambiente también aumenta. Debemos tener conciencia sobre las consecuencias que esto puede provocar, tomando medidas inmediatas para regular y controlar la cantidad de contaminantes emitidos en niveles estandarizados los cuales den prioridad a el beneficio de la salud y el bienestar de la población.

Debido a lo anterior debe considerarse la importancia de que los combustibles sean del tipo UBA (ultra bajo azufre) tanto la gasolina como el diésel, que son los de uso frecuente en el país. Reformas estructurales son necesarias y modernizaciones en las refinerías para solventar este punto y producir los combustibles a las especificaciones dadas por la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, para estar en congruencia con las regulaciones en calidad de combustibles con otros países para mejorar las condiciones ambientales nacionales y mundiales.

## Capítulo II.- Generalidades para la mejora de los combustibles.

### 2.1. Combustible.

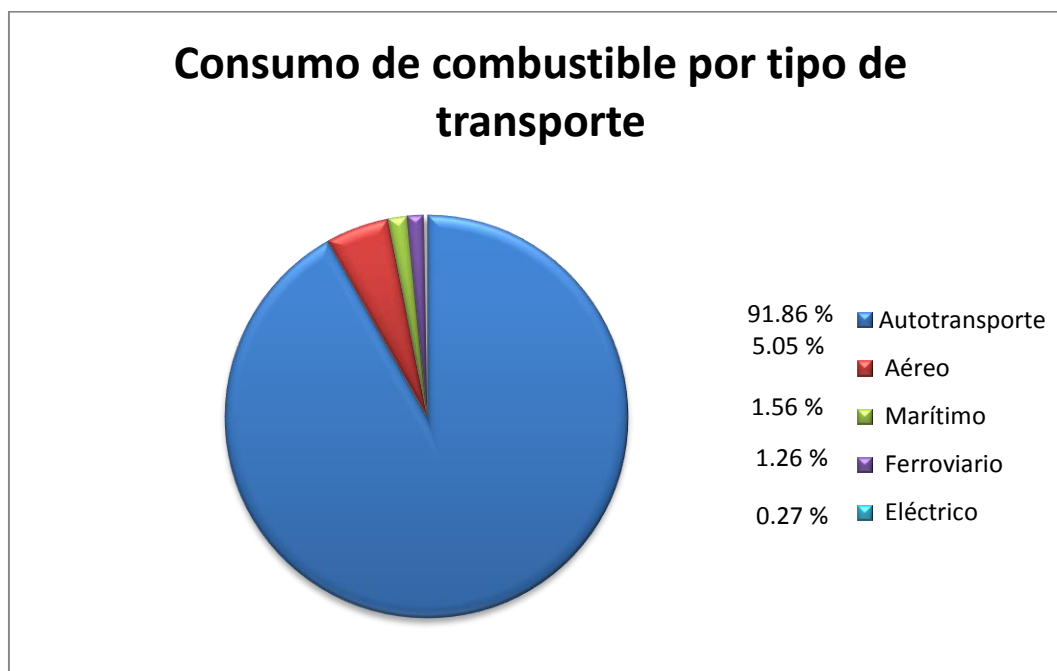
#### 2.1.1. Definición de combustible.

Combustible es cualquier sustancia capaz de liberar energía cuando se oxida de forma violenta con desprendimiento de calor, capaz de plasmar su contenido energético en trabajo. Libera energía de su forma potencial (energía de enlace) a una forma utilizable, como puede ser energía térmica o energía mecánica, esta última utilizada en los motores de combustión interna, dejando como residuo calor, dióxido de carbono y algún otro compuesto químico.

#### 2.1.2. Combustibles utilizados en el sector transporte vehicular.

El diésel no es el único combustible para uso vehicular, existen diferentes sustancias utilizadas para este fin, e incluso utilizadas de igual manera en otro tipo de transporte como lo son: aéreo, marítimo, ferroviario y eléctrico. La participación de cada sustancia como combustible en el tipo de transporte depende de diferentes factores, que pueden ser; el contenido energético de la sustancia, la disponibilidad, el costo, la tecnología, la política gubernamental, normatividad y el cuidado del ambiente, entre otros.

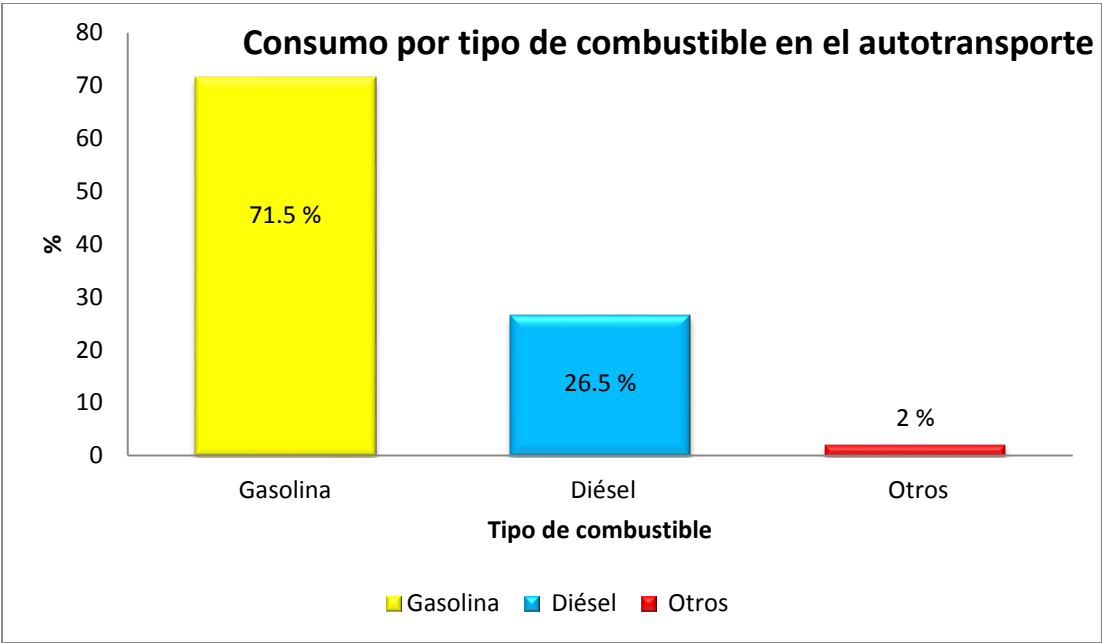
Figura 3. Consumo de combustible por tipo de transporte.



Fuente: CONUEE, 1er “Foro de eficiencia energética en el transporte”, 2013.

Se observa que la participación del autotransporte es el principal consumidor del combustible utilizado, superando por mucho a los demás sectores, de lo cual se observa la importancia que tiene dar seguimiento a este sector. El autotransporte debe ser evaluado y estructurado con la finalidad de mejorar su funcionamiento, así como lograr el uso eficiente de la energía proveniente de los combustibles, entre más logre aprovecharse la energía que estos desprenden para convertirla en movimiento se tendrá mayor eficiencia del combustible y en consecuencia una disminución en la demanda de estas sustancias en el mercado.

Figura 4. Consumo por tipo de combustible en el autotransporte.



Fuente: CONUEE, 1er “Foro de eficiencia energética en el transporte”, 2013.

## 2.2. Diésel.

### 2.2.1. Definición.

Desde el descubrimiento del petróleo y su utilización como fuente energética para todo tipo de operaciones industriales y productivas, se conoce el diésel, el cual es un producto derivado del petróleo obtenido por medio de la destilación fraccionada de éste en el grupo de destilados intermedios. El diésel es una mezcla de hidrocarburos parafínicos, olefínicos y aromáticos, derivados del procesamiento del petróleo crudo, es un líquido insoluble en agua con olor a petróleo. Este producto se emplea como combustible automotriz en México principalmente en motores de combustión interna para vehículos de carga y transporte de pasajeros.



El diésel se obtiene por destilación fraccionada del petróleo entre 250°C y 350°C a presión atmosférica. No tiene compuestos oxigenados. Es una mezcla compleja, compuesta aproximadamente por el 75% de hidrocarburos alifáticos saturados primordialmente n-parafinas, isoparafinas y cicloparafinas; el otro 25% son hidrocarburos aromáticos incluyendo naftalenos y alquilbencenos. Los componentes del combustible diésel derivado del petróleo pueden clasificarse en: n-alcanos, iso-alcanos, cicloalcanos y compuestos aromáticos o arenos. El número de carbonos de los componentes se encuentra entre C<sub>10</sub> y C<sub>22</sub>.<sup>8</sup>

### 2.2.2. Composición del diésel.

Tabla 4. Composición típica del diésel.

Compuestos Químicos	(%)
Pentadecano	9.9
Hexadecano	9
Tetradecano	9
Octadecano	7.5
Tridecano	7.2
Nonadecano	6.4
Eicosano	5.7
Dodecano	4.8
5-metiltetradecano	4.7
Heneicosano	4.3
2,6,10-trimetilpentadecano	3.6
Undecano	3
Docosano	2
3,7-dimetil nonano	2
2-metil tridecano	1.8
Decano	1.6
2-metil pentadecano	1.5
2-metil hexadecano	1.5
3-metil hexadecano	1.2
4-metil tetradecano	1

Fuente: James, H., Gary, *Refino de petróleo: Tecnología y Economía*, Ed. Reverte, España, 1980.

<sup>8</sup> Flores, Yesica. (2013). *Análisis de la composición química del diésel y del biodiesel, y aplicación de técnicas multivariantes para determinar su origen*. Proyecto de tesis para obtener el título de Química, UNAM, FQ, México, p. 22.

La composición del diésel básicamente se divide en tres tipos de compuestos, los cuales dan la característica de combustible al diésel, los componentes se engloban en las siguientes categorías:

- n-alcanos.

Estos se conocen como hidrocarburos parafínicos de fórmula  $C_nH_{2n+2}$ . El diésel se distingue por tener hidrocarburos saturados, un ejemplo de ello es el n-hexadecano. Sus puntos de ebullición aumentan con el número de átomos de carbono. Los alcanos son líquidos a temperatura ambiente debido a que suelen tener puntos de ebullición altos.

- Iso-alcanos.

Son alcanos ramificados y se conocen como isoparafinas. En el diésel, la mayoría de los hidrocarburos saturados son ligeramente ramificados con uno o dos grupos metilo, un ejemplo de estos son los 2-metilpentadecanos. Estos en contraste con los n-alcanos lineales tienen puntos de ebullición menores.

- Cicloalcanos.

Conocidos también como cicloparafinas de fórmula  $C_nH_{2n}$ . Los cicloalcanos del diésel suelen tener uno o dos anillos con varias cadenas laterales de alquilo, un ejemplo son el n-dodecil-ciclohexano y el decahidronaftaleno (decalina). Los cicloalcanos del diésel pueden contribuir a una tercera parte o más en peso del diésel, dependiendo de la fuente de crudo y el grado de hidrotratamiento.

- Compuestos aromáticos y nafto-aromáticos.

Los compuestos aromáticos comprenden alrededor del 30 al 35 por ciento del peso promedio del diésel. La mayoría de estos compuestos son monoaromáticos, con sustituyentes alquilo o múltiples cadenas. También hay algunos compuestos de dos anillos aromáticos y con sustituyentes alquilo. Los compuestos nafto-aromáticos tienen una estructura molecular que contiene anillos saturados o insaturados. El tetralin (1, 2, 3, 4-tetrahidronaftaleno) es un nafto-aromático similar al naftaleno (con dos anillos), solo que un anillo es saturado.

### **2.2.3. Propiedades del diésel.**

#### **2.2.3.1. Índice de cetano.**

El índice de cetano mide la calidad de ignición de un combustible diésel. Es una medida de la tendencia del diésel a “cascabelear” en el motor. La escala se basa en las características de ignición de dos hidrocarburos, Cetano (n-hexadecano) y Heptametilnonano.

El n-hexadecano tiene un periodo corto de retardo durante la ignición y se le asigna un cetano de 100; el heptametilnonano tiene un periodo largo de retardo y se le ha asignado un cetano de 15. El índice de cetano es un medio para determinar la calidad de la ignición del diésel y es equivalente al porcentaje por volumen del cetano en la mezcla con heptametilnonano. La propiedad deseable de la gasolina para prevenir el cascabeleo es la habilidad para resistir la autoignición, pero para el diésel la propiedad deseable es la autoignición.

Típicamente los motores se diseñan para utilizar índices de cetano de entre 40 y 55, debajo de 38 se incrementa rápidamente el retardo de la ignición.

En las gasolinas, el número de octano de las parafinas disminuye a medida que se incrementa la longitud de la cadena, mientras que en el diésel, el índice de cetano se incrementa a medida que aumenta la longitud de la cadena. En general, los aromáticos y los alcoholes tiene un índice de cetano bajo. Por ello el porcentaje de gasóleos desintegrados, en el diésel, se ve limitado por su contenido de aromáticos.

Muchos otros factores también afectan el índice de cetano, así por ejemplo la adición de alrededor de un 0.5 por ciento de aditivos mejoradores de cetano incrementan el cetano en 10 unidades.<sup>9</sup> Estos aditivos pueden estar formulados con base a alquilnitratos, amil nitratos primarios, nitritos o peróxidos. La mayoría de ellos contienen nitrógeno y tienden, por lo tanto, a aumentar las emisiones de NO<sub>x</sub>.

#### **2.2.3.2. Azufre.**

El azufre está presente naturalmente en el petróleo, si no es eliminado durante los procesos de refinación, contaminará al combustible. El azufre del diésel contribuye significativamente a las emisiones de partículas contaminantes SO<sub>x</sub>.

Para poder cumplir con los requerimientos de niveles bajos de azufre, es necesario construir capacidades adicionales de desulfuración. Así como las unidades de desintegración catalítica (FCC), son primordiales para la producción de gasolina, la hidrodesulfuración es

---

<sup>9</sup> [www.ref.pemex.com/octanaje/24DIESEL.htm](http://www.ref.pemex.com/octanaje/24DIESEL.htm)

fundamental para la producción de diésel. En ambos procesos la cuestión se enfoca en la selección de la materia prima alimentada.

Mejorar la calidad del combustible no resolverá el problema de la contaminación a menos que se imponga un riguroso programa de inspección y mantenimiento para los vehículos viejos con motores a diésel. Los grandes emisores de partículas contaminantes del mundo son los motores viejos que han recibido un mantenimiento pobre.

### **2.2.3.3. Lubricidad.**

Las bombas de diésel, a falta de un sistema de lubricación externa, dependen de las propiedades lubricantes del diésel para asegurar una operación apropiada. Los componentes lubricantes del diésel son los hidrocarburos más pesados y las sustancias polares. Los procesos de refinación para remover el azufre del diésel tienden a reducir los componentes del combustible que proveen de lubricidad natural. A medida que se reducen los niveles de azufre, el riesgo de una lubricidad inadecuada aumenta.

## **2.3. Efectos del contenido de azufre en el diésel.**

### **2.3.1. Impacto del azufre en la calidad del aire.**

Las fuentes móviles (autos particulares, taxis, autobuses, transporte de carga, etc.) contribuyen de manera significativa al deterioro de la calidad del aire en las principales zonas urbanas del país. Para controlar la emisión de contaminantes de fuentes móviles se llevan a cabo varias acciones, como son; los programas de verificación vehicular, el “Hoy no Circula”, así como es inminente y necesaria la renovación gradual del parque vehicular nacional. Las más recientes tecnologías vehiculares permiten la reducción de emisiones contaminantes a la atmósfera y, por lo tanto, el mejoramiento de la calidad del aire. Para tal efecto, en México, se requiere contar con combustibles de bajo contenido de azufre, pues las nuevas tecnologías de control de emisiones existentes requieren de estos combustibles para su funcionamiento óptimo.

El azufre que contienen los combustibles vehiculares genera dióxido de azufre, un contaminante en sí mismo e inhibe el funcionamiento de los convertidores catalíticos avanzados, requeridos para reducir las emisiones de otros contaminantes, específicamente, hidrocarburos (HC), monóxido de carbono (CO) y óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>).

Con diésel de ultra bajo azufre (UBA) aproximadamente 10 ppm, se pueden incorporar trampas de NO<sub>x</sub> que pueden reducir hasta 90% de las emisiones de este contaminante. El alto contenido de azufre en los combustibles no sólo perjudica la eficiencia de los dispositivos de control de emisiones, sino que ocasiona un incremento en las mismas, que puede llegar a ser en promedio 100% para hidrocarburos no metánicos y 197% para óxidos

de nitrógeno.<sup>10</sup> En nuestro país, debido al alto contenido de azufre en el crudo mexicano, se requieren modificaciones en la infraestructura nacional de refinación y, por consiguiente, inversiones sustanciales para ofrecer combustibles con bajo contenido de azufre.

### **2.3.2. Impacto del azufre en el motor del vehículo.**

El contenido de azufre en el combustible afecta a los motores de dos formas diferentes. Una tiene que ver con la contaminación ambiental por la emisión de SO<sub>x</sub> de los gases producidos en la combustión y otra directamente a las partes que componen los motores.

En los últimos años la preocupación por controlar la contaminación que producen los motores, ha ido en aumento. En función de ello la Agencia de Protección Ambiental (EPA) y la Unión Europea (EU), han establecido límites para disminuir el contenido de azufre en los distintos combustibles empleados en los motores.

En referencia a cómo afecta a las distintas partes del motor, podemos decir que un elevado contenido de azufre en el combustible se puede considerar como un enemigo potencial y silencioso para el motor de combustión interna. Cuando el combustible con azufre se consume en la cámara de combustión de un motor, se forman óxidos de azufre que reaccionan con el vapor de agua para formar el ácido sulfúrico. Al igual que el sulfuro de hidrógeno, si estos vapores de ácidos se condensan, atacan químicamente las superficies de metal de las válvulas, los inyectores, de las camisas de los cilindros y otras partes del motor.

### **2.3.3. Efectos del azufre en la salud.**

El azufre se puede encontrar frecuentemente en la naturaleza en forma de sulfuros. Durante diversos procesos se añaden al medio ambiente enlaces de azufre dañinos para los animales y los humanos. Estos enlaces de azufre dañinos también se forman en la naturaleza durante diversas reacciones, sobre todo cuando se han añadido sustancias que no están presentes de forma natural. Los compuestos del azufre presentan un olor desagradable y a menudo son altamente tóxicos. En general las sustancias sulfurosas pueden tener los siguientes efectos en la salud humana:

- Efectos neurológicos
- Alteración de la circulación sanguínea
- Daños cardiacos
- Efectos en los ojos y en la vista
- Fallos reproductores
- Daños al sistema inmunitario
- Desórdenes estomacales y gastrointestinales
- Daños en las funciones del hígado y los riñones

---

<sup>10</sup> INECC, PEMEX, SEMARNAT. (2006). *op. cit.*, pp. 9-11.

- Defectos en la audición
- Alteraciones del metabolismo hormonal
- Efectos dermatológicos
- Asfixia y embolia pulmonar

#### **2.3.4. Efectos del azufre en las tecnologías de tratamiento de gases de combustión.**

El impacto del azufre en la emisión de partículas contaminantes ha sido ampliamente comprendido y conocida su importancia. La reducción del azufre presente en el combustible de 500 ppm a 30 ppm puede dar como resultado reducciones de 7% en emisiones de PM (material particulado) para vehículos ligeros y 4% para vehículos pesados como lo son camiones de carga.<sup>11</sup>

El azufre tiene un fuerte impacto particularmente en los nuevos controladores de NO<sub>x</sub>. Así los nuevos sistemas requieren de combustibles con bajo o ultra bajo contenido de azufre para mantener su capacidad de operación. Algunas de las tecnologías más avanzadas incluyen sistemas catalíticos de NO<sub>x</sub>, conocidos como absorbedores de NO<sub>x</sub> y dispositivos de Reducción Catalítica Selectiva (SCR) que pueden remover gran cantidad de emisiones de NO<sub>x</sub> formadas en la combustión. Las tecnologías de filtros de partículas altamente avanzados también han sido desarrolladas para reducir las emisiones de PM. La oxidación catalítica del diésel (DOC), que reduce emisiones de CO y HC, y los sistemas de recirculación de gases del escape (EGR), que reduce NO<sub>x</sub>, se encuentran entre las tecnologías que pueden ser usadas en conjunto con las tecnologías más recientes. Es importante destacar que todos los sistemas de control de emisiones operan mejor y durante más tiempo con combustible libre de azufre.

##### **2.3.4.1. Absorbedor de NO<sub>x</sub>.**

Los absorbedores de NO<sub>x</sub> son envenenados y muestran ineffectividad por la presencia de azufre. Estos dispositivos pueden tener una eficiencia del 90% en remover partículas de NO<sub>x</sub> si operan con combustible libre de azufre.<sup>12</sup> El SO<sub>2</sub> formado durante la combustión y liberado en el tubo de escape reacciona con este dispositivo de igual forma que el NO<sub>x</sub>, pero los compuestos oxidados del azufre son absorbidos con más fuerza en la superficie del catalizador que el NO<sub>x</sub>, de esta manera resulta envenenado el catalizador.

---

<sup>11</sup> ACEA, Alliance, EMA, JAMA. (September 2013). *Worldwide Fuel Charter*, Fifth Edition.

<sup>12</sup> ACEA, Alliance, EMA, JAMA. (September 2013). *Ibid.*

### **2.3.4.2. Reducción catalítica selectiva.**

El dispositivo de reducción catalítica selectiva (SCR), ha sido usado tanto en vehículos pesados como en vehículos ligeros, el catalizador de este dispositivo que trabaja en conjunto con un reactivo formulado especialmente (llamado Diésel Exhaust Fluid (DEF) en U.S.), para convertir NO<sub>x</sub> en nitrógeno y vapor de agua. Como otros catalizadores, la efectividad y durabilidad de los sistemas SCR puede ser afectada por la presencia de azufre en el combustible.

## **2.4. Refinación del petróleo y obtención del diésel.**

### **2.4.1. Refinación del petróleo.**

La refinación del petróleo es el conjunto de procesos físicos y químicos a los que se somete el crudo, para obtener de él, los diversos hidrocarburos o las familias de hidrocarburos con propiedades físicas y químicas bien definidas. Las fracciones se tratan más a fondo para convertirlas en mezclas de productos netamente comerciables y útiles. Las etapas convencionales en la refinación del petróleo son: craqueo, reformado, alquilación, polimerización e isomeración.

Al tratar el crudo en las distintas etapas de la refinación, se pueden tratar por separado cada una de las fracciones con la finalidad de obtener productos petroquímicos de valor agregado que puedan ser ofertados en el mercado, ya sea como materias primas de algún proceso o como productos de uso inmediato como el caso de los combustibles vehiculares diésel y gasolina.

Básicamente en una Refinería las etapas tienen una descripción general y un seguimiento que puede ser englobado en tres categorías. La primera es separar, para obtener las diferentes fracciones del crudo. La segunda es convertir, una vez obtenidas las fracciones separadas, son convertidas para homogeneizar los componentes con los que deben contar los productos a obtener y, tercera limpiar o purificar esos productos obtenidos, que es donde se les da la presentación comercial con la que saldrán de la refinería.

#### **2.4.1.1. Etapas de la refinación del petróleo.<sup>13</sup>**

Los procesos convencionales de una refinería son los siguientes:

- Destilación.

El petróleo crudo es una mezcla de hidrocarburos con diferentes puntos de ebullición es por eso que pueden ser separados por destilación. La primera destilación en una refinería suele ser atmosférica, para obtener las diferentes fracciones; posteriores destilaciones pueden ser tanto atmosféricas como a vacío.

---

<sup>13</sup> Pérez, Carlos. (2010) ¿Cómo es el proceso de refinación del petróleo? Artículo.org. disponible en: [www.articulo.org/articulo/23816/como\\_es\\_el\\_proceso\\_de\\_refinacion](http://www.articulo.org/articulo/23816/como_es_el_proceso_de_refinacion).

- Reformado.

El reformado es un proceso que utiliza calor, presión y un catalizador para provocar reacciones químicas con naftas. Las naftas son mezclas de hidrocarburos que contienen muchas parafinas y naftenos. La nafta proviene de la destilación de petróleo crudo o de procesos de craqueo catalítico, pero también proviene de craqueo térmico y de los procesos de hidrocraqueo. El reformado convierte una parte de estos compuestos a isoparafinas y aromáticos, que se utilizan para mezclar en la gasolina y obtener un octanaje más alto.

- Craqueo.

En la Refinación del petróleo, los procesos de craqueo descomponen las moléculas de hidrocarburos pesados (alto punto de ebullición) en productos más ligeros como la gasolina y el gasóleo. Estos procesos incluyen craqueo catalítico, craqueo térmico e hidrocraqueo.

- Alquilación.

La alquilación se refiere a la unión química de olefinas con isobutano para crear moléculas más grandes en una cadena ramificada (isoparafinas) que se forma para producir gasolina de alto octanaje, lo cual es importante, debido a que es una medida de la calidad y capacidad antidetonante de las gasolinas para evitar las detonaciones y explosiones en las máquinas de combustión interna, de tal manera que se libere o se produzca la máxima cantidad de energía útil.

- Isomerización.

La isomerización se refiere a la reorganización química de los hidrocarburos de cadena lineal (parafinas), para incluir en ellas ramificaciones unidas a la cadena y sean transformadas en isoparafinas. Este proceso se consigue mediante la mezcla de butano con hidrogeno y cloro, dejando reaccionar en presencia de un catalizador para formar isobutano con trazas de butano y algunos gases más ligeros, posteriormente los productos se separan en un fraccionador.

- Polimerización.

Bajo presión y temperatura, más un catalizador ácido, las moléculas de hidrocarburos insaturados reaccionan y se combinan entre sí para formar moléculas más grandes de hidrocarburos. Este proceso con los suministros de petróleo se puede utilizar para la reacción del buteno con isobutano para generar una gasolina de alto octanaje.

- Hidrotratamientos.

El Hidrotratamiento es una manera de eliminar contaminantes de muchos de los productos intermedios o finales obtenidos del proceso de refinación del petróleo. En el proceso de tratamiento con hidrogeno, la materia prima que entra se mezcla con hidrógeno y se



calienta a un intervalo de 300-380°C. El aceite combinado con hidrógeno entra en un reactor cargado con un catalizador que promueve varias reacciones.

## 2.5. Diésel en México.

La exigencia mundial de producir combustibles cada vez más limpios ha llevado a tomar medidas regulatorias cada vez más estrictas de acuerdo a la cantidad de azufre que debe contener el combustible. Tanto en México como a nivel mundial se deben satisfacer las condiciones para cumplir con estas medidas. Aunque en México aún existen problemas sobre este tema que deben afrontarse y considerarse, tal es el caso de la insuficiente producción nacional de diésel de ultra bajo azufre, que al producirse un valor menor al demandado en el mercado, se tiene la necesidad de realizar importaciones considerables de este combustible proveniente de E.U.A. México cuenta con seis refinerías propiedad de PEMEX, que es el único organismo que extrae y refina el petróleo en el país en la actualidad.

Figura 5. Ubicación de las seis Refinerías de PEMEX en México.



Fuente: Pemex Refinación.

### 2.5.1. Tipos de diésel en México.

#### 2.5.1.1. Pemex Diésel.<sup>14</sup>

Combustible utilizado en motores de combustión interna para vehículos de carga y transporte de pasajeros y para la generación de energía eléctrica por la CFE y por diversas

<sup>14</sup> PEMEX, Hoja de datos de seguridad PEMEX DIÉSEL.

industrias. Se produce en todas las refinerías y cuenta con un contenido de 500 ppm de azufre.

### **2.5.1.2. Diésel Marino.<sup>15</sup>**

Se utiliza en procesos de combustión para la propulsión de las embarcaciones dedicadas a las actividades de la marina mercante. Se encuentra en las terminales de almacenamiento marítimas y cuenta con un contenido de 500 ppm de azufre.

### **2.5.1.3. Diésel UBA.**

Pemex no dispone de datos que describan las características del diésel de ultra bajo azufre el cual debe contener como máximo 10 ppm, solamente se muestra la producción de este combustible en tres refinerías: Cadereyta, Tula y Minatitlán. Sumando la producción diaria de este combustible para las tres refinerías se obtiene un valor de 93.62 mbd.<sup>16</sup> En 2014 PEMEX cubrió alrededor del 71%<sup>17</sup> de la demanda nacional de diésel y en 2015 alrededor del 66%,<sup>18</sup> lo que muestra la importancia de reconfigurar las refinerías para aumentar la producción nacional de diésel UBA y aprovechar el petróleo que es extraído en el país.

## **2.6. Procesos de desulfuración de diésel.**

### **2.6.1. Hidrodesulfuración (HDS).<sup>19</sup>**

El tratamiento con hidrógeno es un proceso para estabilizar catalíticamente los productos del petróleo y/o eliminar los elementos inadmisibles en las materias primas o en los productos haciéndolos reaccionar con hidrógeno. La estabilización implica la conversión de los hidrocarburos insaturados tales como olefinas, diolefinas inestables formadoras de goma, a materias saturadas tales como parafinas. Los elementos insaturados eliminados mediante tratamiento con hidrógeno incluyen al azufre, el nitrógeno, el oxígeno, los haluros y las trazas de metales. El tratamiento con hidrógeno se aplica a un amplio sector de materias primas que abarcan desde la nafta al crudo reducido. Cuando el proceso que se emplea es específicamente para la eliminación de azufre, se denomina normalmente desulfuración con hidrógeno o hidrodesulfuración (HDS).

---

<sup>15</sup> PEMEX, Hojas de datos de seguridad DIÉSEL MARINO.

<sup>16</sup> Valor obtenido con datos de tabla 3.- Producción de diésel en México.

<sup>17</sup> El Financiero. (Agosto de 2014). *Advierten que PEMEX podría dejar producción de diésel a extranjeros*. Economía, Cd. de México.

<sup>18</sup> Dinero En Imagen, (31 de agosto de 2015). *op. cit.*

<sup>19</sup> James, H., Gary. (1980). *Refino de petróleo: Tecnología y Economía*. Ed. Reverte, España.

Aunque hay alrededor de 30 procesos de tratamiento con hidrógeno disponibles para la concesión de licencia, la mayoría de ellos tienen esencialmente el mismo diagrama de flujo para la aplicación dada.

El aceite de alimento se mezcla con gas rico en hidrógeno antes o después de precalentarse a la temperatura adecuada de entrada al reactor. La mayoría de reacciones de tratamiento con hidrógeno se lleva a cabo por debajo de los 420°C para minimizar el craqueo y el alimento se calienta generalmente a temperaturas entre 260 y 420°C. El aceite de alimento combinado con el gas rico en hidrógeno entra en la parte superior del reactor de lecho fijo. El hidrógeno, en presencia del catalizador de óxido metálico, reacciona con el aceite para producir sulfuro de hidrógeno, amoniaco, hidrocarburos saturados y metales libres. Los metales permanecen en la superficie del catalizador, mientras que los otros productos abandonan el reactor con la corriente de hidrógeno-aceite. El efluente del reactor se enfría antes de entrar en el separador para separar el aceite del gas rico en hidrógeno. El aceite se agota de cualquier H<sub>2</sub>S remanente y de la colas ligeras en una columna de agotamiento. El gas se trata para eliminar al sulfuro de hidrógeno y se recicla al reactor.

#### **2.6.1.1. Catalizadores de tratamiento con hidrógeno.**

Los catalizadores desarrollados para el tratamiento con hidrogeno comprenden a los óxidos de cobalto y molibdeno sobre alúmina, oxido de níquel, tiomolibdato de níquel, sulfuros de tungsteno y níquel y oxido de vanadio. Los catalizadores de óxido de cobalto y molibdeno sobre alúmina son los de uso más general, ya que han probado ser altamente selectivos, fáciles de regenerar y resistentes al envenenamiento.

Sin embargo, si la eliminación de nitrógeno es de consideración significativa, los catalizadores formados por compuestos de níquel-cobalto-molibdeno o de níquel-molibdeno con soporte de alúmina, son los más eficaces. El nitrógeno es más difícil de eliminar normalmente de las corrientes de hidrocarburo que el azufre y cualquier tratamiento que reduzca el exceso de concentración de nitrógeno a un nivel satisfactorio, eliminara efectivamente el exceso de azufre. Los catalizadores que contienen níquel requieren generalmente una activación por presulfuración mediante disulfuro de carbono, mercaptanos o disulfuro de dimetilo antes de que se lleven a la temperatura de reacción; sin embargo, algunas refinerías activan estos catalizadores mediante inyección de los productos químicos sulfurantes al alimento durante la puesta en marcha. La reacción de sulfuración es fuertemente exotérmica y se debe tener cuidado para prevenir temperaturas excesivas durante la activación.

#### **2.6.1.2. Reacciones.**

La reacción principal del tratamiento con hidrógeno es la de desulfuración, pero pueden tener lugar muchas otras en un grado proporcional al rigor de la operación, las reacciones características son:

### 1. Desulfuración.

- Mercaptanos  $\text{RSH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{RH} + \text{H}_2\text{S}$
- Sulfuros  $\text{R}_2\text{S} + 2\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{RH} + \text{H}_2\text{S}$
- Disulfuros  $(\text{RS})_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{RH} + 2\text{H}_2\text{S}$

### 2. Desnitrogenación.

- Pirrol  $\text{C}_4\text{H}_4\text{NH} + 4\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{NH}_3$
- Piridina  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 5\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_{12} + \text{NH}_3$

### 3. Desoxidación.

- Fenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$
- Peróxidos  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{OOH} + 3\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_7\text{H}_{16} + 2\text{H}_2\text{O}$

### 4. Deshalogenación.

- Cloruros  $\text{RCl} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{RH} + \text{HCl}$

### 5. Hidrogenación.

- Pentano  $\text{C}_5\text{H}_{10} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_{12}$

### 6. Craqueo con hidrogeno. $\text{C}_{10}\text{H}_{22} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{C}_6\text{H}_{14}$

La eliminación de nitrógeno requiere condiciones de operación más enérgicas que las de la desulfuración. La facilidad de la desulfuración depende del tipo de compuesto. Los compuestos de bajo punto de ebullición se desulfuran más fácilmente que los de alto punto de ebullición.

El grado de dificultad para remover el azufre en este proceso es el siguiente:

**Mercaptanos < Sulfuros < Disulfuros < Tiofenos < Benzotiofenos < Dibenzotiofenos.**

Por lo que los compuestos como el 4-metildibenzotiofeno y el 4,6-Dimetildibenzotiofeno, son mucho menos reactivos que otros compuestos con azufre obteniendo un bajo rendimiento.

Todas las reacciones son exotérmicas y, dependiendo de las condiciones específicas, se observa normalmente un aumento de 5 a 20°C a través del reactor, por lo que hay que mantener constante enfriamiento para evitar reacciones adversas o indeseadas.

### 2.6.1.3. Variables de Proceso.

Las principales variables de operación son la temperatura, la presión parcial de hidrógeno y la velocidad espacial.

Aumentando la temperatura y la presión parcial del hidrógeno, aumenta la eliminación de azufre y de nitrógeno, y el consumo de hidrógeno. Aumentando la presión también aumenta la saturación en hidrógeno y se reduce la formación de coque. Aumentando la velocidad espacial se reduce la conversión, el consumo de hidrógeno y la formación de coque. Aunque aumentando la temperatura se mejora la eliminación de azufre y de nitrógeno, deben evitarse temperaturas excesivas debido al aumento en la formación de coque.

Los intervalos característicos de las variables de proceso en las operaciones de tratamiento con hidrógeno son:

Tabla 5. Intervalos característicos de las variables de proceso de hidrotratamiento.

Variabes	Intervalo
Temperatura (°C)	315-426
Presión (atm)	6.8-204
Velocidad Espacial	1.5-8.0

Fuente: James, H., Gary, *Refino de petróleo: Tecnología y Economía*, Ed. Reverte, España, 1980.

### 2.6.2. Destilación reactiva.<sup>20</sup>

Es un proceso de reacción química que ocurre simultáneamente con la separación física característica de la destilación. Convencionalmente las reacciones de hidrogenación e hidrodesulfuración se llevan a cabo en configuraciones donde existe un flujo en co-corriente. Este proceso es desventajoso en muchas ocasiones debido a que este tipo de reacciones son inhibitoras por el H<sub>2</sub>S formado.

Algunas limitaciones y dificultades para la destilación reactiva son que los reactivos y productos deben tener una volatilidad, tal que se mantengan altas las concentraciones de reactivos y bajas las concentraciones de productos en la zona de reacción, los requerimientos de tiempos de residencia y las irregularidades de los procesos.

### 2.6.3. BIODESULFURACIÓN.<sup>21</sup>

El proceso involucra el uso de bacterias para remover los hidrocarburos que contienen azufre de las naftas y las corrientes de destilados. El flujo de abastecimiento de naftas y

<sup>20</sup> López, Alcántara, Rodríguez, José. (2005). *Desulfuración oxidativa de azufrados de diésel*. Proyecto terminal de Ingeniería Química, UAM I, México.

<sup>21</sup> Castellanos, Ortiz, Nancy. (2004). *Desulfuración de diésel por oxidación y extracción con solvente*. Trabajo de grado para optar al Título de Ingeniero Químico, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, pp. 8-9.

destilados se combina con una mezcla de bacterias de base agua y sosa cáustica. Las enzimas de las bacterias oxidan los átomos de azufre y rompen algunos de los enlaces azufre-carbono para producir un producto sulfuroso que después puede ser utilizado como materia prima comercial para la industria del jabón. Los investigadores pretenden lograr que la biodesulfuración pueda ser usada en combinación con las unidades convencionales de desulfuración en las refinerías. Si bien el proceso ha sido probado en el laboratorio, faltan aún por desarrollarse los diseños de ingeniería y la estimación de costos correspondientes.

#### **2.6.4. Adsorción.<sup>22</sup>**

“S Zorb” es una tecnología de adsorción comercializada por Phillips basada en la adsorción de azufre, la tecnología comenzó su aplicación solo en gasolina debido a su contenido en compuestos azufrados de menor masa molecular del tipo mercaptanos y tiofenos que son más reactivos, sin embargo el desarrollo para ser empleada de igual manera en el diésel tiene el mismo concepto. El proceso de adsorción permite reducir los contaminantes azufrados por fisisorción o adsorción física. Este es un tipo especial de adsorción ya que el material depositado o adsorbato se adhiere a un plato o superficie del adsorbente y la especie adsorbida (fisisorbida) conserva su naturaleza química. La desventaja de esta técnica es que el catalizador debe regenerarse constantemente y si es comparada con la HDS la adsorción se caracteriza por una severidad de operación más baja y un menor consumo de hidrogeno.

#### **2.6.5. Desulfuración Oxidativa (ODS).**

El proceso de desulfuración oxidativa es una alternativa para producir diésel con un contenido menor de 15 ppm de azufre. Se lleva a cabo en fases líquido-líquido, líquido-sólido o en un sistema trifásico, utilizando diversos oxidantes y catalizadores. Los compuestos de azufre presentes en el diésel pueden ser transformados a sulfóxidos y posteriormente a sulfonas, las cuales se pueden eliminar por medio de extracción/adsorción, debido a su alta reactividad a la oxidación.

---

<sup>22</sup> Rosas, Martínez, Luna, Murrieta, Florentino. (2010). *Estudio de factibilidad técnico-económica de un proceso de adsorción para remover compuestos de azufre presentes en diésel*. IMIQ, Ciencia, México, pp. 86-94.

## 2.7. Comparación y evaluación de los diferentes procesos de desulfuración del diésel.

Tabla 6. Procesos de desulfuración del diésel.

Proceso	Características	Condiciones de operación	Producto (10 ppm azufre)
HDS	Hidrogenación de destilados intermedios. Especial desarrollo de nuevos catalizadores.	P = 32-54 bar; T=300-400°C alto consumo de hidrógeno volúmenes de reactor de altos a moderados	Los compuestos azufrados restantes son aromáticos
Adsorción	Uso de adsorbente en reactor de lecho fluidizado. Temperatura y presión altas	P=34 bar; T=370-420°C Constante regeneración del catalizador	Sin cambios en el número de cetano
Destilación reactiva	Procesos irregulares debido a la complejidad de la técnica	P = 32-54 bar; T=300-400°C Condiciones similares a la HDS	Requiere mayor consumo de energía que la HDS
Biodesulfuración	Usa enzimas bacterianas para la extracción de azufre	No es llevado en escala industrial se desconocen sus condiciones de operación	Proceso complementario en una refinería
ODS	Oxidación química de compuestos azufrados y su posterior extracción	P=1 atm; T=40°C Condiciones suaves de operación no hay consumo de hidrógeno hay consumo de agente oxidante	agente oxidante suficiente para promover una oxidación completa de compuestos tiofenicos

Fuente: Gil, Ugalde, González, Fernando, "Desulfuración oxidativa de azufrados de diésel", Proyecto Terminal Ingeniería Química, UAM I, 2006.

La opción más atractiva para emplear como técnica de reducción de azufre en el diésel para cumplir con los requerimientos reguladores del mercado y las normas ambientales internacionales de calidad de combustibles es la ODS, que si bien su uso industrial no ha sido amplio, se ha utilizado en algunos procesos como operación complementaria, lo cual parece ser por el momento la opción más viable.

## 2.8. Desulfuración Oxidativa (ODS).

La ODS se ha estudiado como una técnica que puede ser utilizada en la industria por sus características de operación, las cuales no son severas como en la HDS. El proceso de HDS usando catalizadores de Co-Mo o Ni-Mo entre otros, ha sido ampliamente usado a escala industrial. Este proceso requiere de altas presiones y temperaturas. Los compuestos poliaromáticos sulfurados como el dibenzotiofeno y sus derivados son conocidos por ser compuestos claves para una desulfuración profunda del diésel, especialmente el 4-metildibenzotiofeno y el 4,6 dimetilbenzotiofeno, por ser moléculas estéricamente escondidas o refractarias, su contacto con el catalizador es deficiente siendo su reactividad muy baja, caso contrario si hablamos de una desulfuración por oxidación donde el orden de reactividad se invierte, es decir, los compuestos sulfurados más difíciles de remover en la HDS son los más fáciles de oxidar.

El orden de reactividad de la ODS es el siguiente:

**4,6 Dimetildibenzotiofeno > 4-Metildibenzotiofeno > 1-Metildibenzotiofeno > Dibenzotiofeno > Benzotiofeno**

Al ver que el orden de reactividad de ambos procesos HDS y ODS es totalmente contrario, puede considerarse que son operaciones complementarias, ya que si en una etapa se realiza el proceso de HDS los compuestos refractarios sulfurados que aun continúen en el diésel serán los que fácilmente pueden ser retirados con una etapa posterior de ODS.

El proceso de Desulfuración Oxidativa generalmente consiste en dos etapas: la primera es convertir los compuestos tiofénicos a sus respectivos sulfóxidos por medio de un agente oxidante, y la segunda es que estos sulfóxidos al reaccionar con otra molécula del agente oxidante formen las sulfonas correspondientes. Las propiedades fisicoquímicas de las sulfonas son considerablemente diferentes a sus hidrocarburos precursores.

Las sulfonas siendo solubles en disolventes polares, se remueven por extracción. Estos procesos pueden ocurrir sucesivamente o simultáneamente, por lo que a este proceso se le puede llamar oxidación y extracción. La principal ventaja de esta tecnología incluye bajo costo, baja temperatura del reactor y baja presión, tiempos de residencia cortos, sin emisiones y sin requerimientos de hidrógeno.

La variedad de compuestos oxidantes para este proceso es amplia, se puede utilizar cualquier sustancia que oxide a los compuestos azufrados para lograr convertirlos a sulfonas, sin embargo, no con todas estas sustancias se puede tener un rendimiento alto, hay que hacer una selección con base en criterios de operación a la hora de llevar a cabo las reacciones. Los compuestos oxidantes más utilizados son el peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ) y el terbutilhidroperóxido (TBHP), este último se ha preferido debido a algunos inconvenientes del peróxido de hidrógeno, como por ejemplo, su peligrosidad al momento



de ser manipulado y la formación de agua durante la reacción que puede inactivar catalizadores hidrofóbicos.

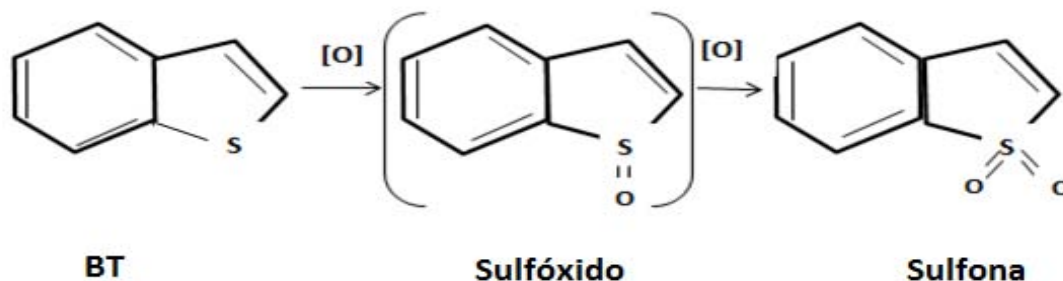
En cuanto al solvente a utilizar la característica que este debe tener es que sea polar ya que las sulfonas son solubles en este tipo de sustancias. El acetonitrilo ha sido utilizado en diferentes pruebas dando resultados aceptables.<sup>23</sup> Sin embargo, debe hacerse una selección entre distintos compuestos teniendo como referencia en que sustancias las sulfonas pueden extraerse con mayor facilidad, analizando datos de solubilidad y miscibilidad para tener mejores resultados.

Tabla 7. Nomenclatura común de los compuestos tiofénicos.

Compuestos tiofénicos		Sulfonas	
Nombre del compuesto	Abreviatura	Nombre del compuesto	Abreviatura
Benzotiofeno	BT	Benzotiofeno sulfona	BTO <sub>2</sub>
Dibenzotiofeno	DBT	Dibenzotiofeno sulfona	DBTO <sub>2</sub>
4-Metildibenzotiofeno	4-MeDBT	4-Metildibenzotiofeno sulfona	4-MeDBTO <sub>2</sub>
4,6 Dimetildibenzotiofeno	4,6-dMeDBT	4,6 Dimetildibenzotiofeno sulfona	4,6-dMeDBTO <sub>2</sub>

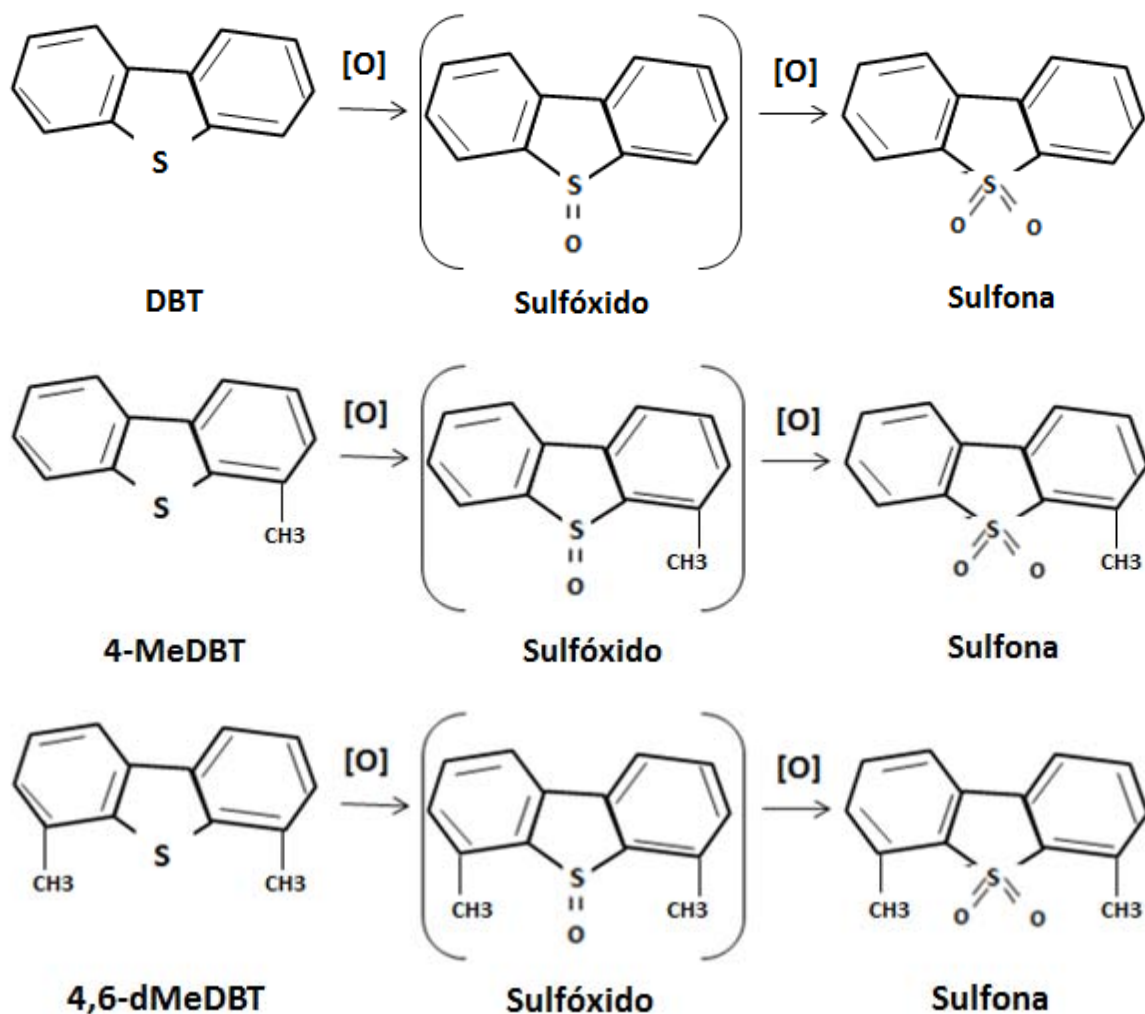
Fuente: Gil, Ugalde, González, Fernando, “Desulfuración oxidativa de azufrados de diésel”, Proyecto Terminal Ingeniería Química, UAM I, 2006.

### 2.8.1. Reacciones de oxidación de compuestos tiofénicos para obtener las sulfonas.<sup>24</sup>



<sup>23</sup> Cedeño, Martínez, Gómez, Pedraza. (2005). *Desulfuración de organoazufrados presentes en diésel por oxidación y extracción. Parte I. Catalizadores de cobre soportados*. UAM I, Revista Mexicana de Ingeniería Química, vol. 4, pp. 241-252, México.

<sup>24</sup> Romanelli, Gustavo. (2007). *Oxidación Selectiva de Sulfuros a Sulfóxidos y Sulfonas utilizando un Nuevo Catalizador con Estructura tipo Keggin (H<sub>5</sub>PMO<sub>11</sub>Al<sub>0.5</sub>V<sub>0.5</sub>O<sub>40</sub>)*. CINDECA, Universidad de la Plata, Argentina.



## 2.8.2. Procesos que utilizan la desulfuración oxidativa.<sup>25</sup>

### 2.8.2.1. Proceso Lyondell.

El proceso desarrollado por Lyondell para oxidar los compuestos de azufre a sus respectivas sulfonas se lleva a cabo utilizando terbutilhidroperóxido (TBHP) como agente oxidante que es el que libera los radicales de oxígeno que se combinarán con el azufre.

El proceso consiste en alimentar a un reactor de lecho empacado el combustible y el TBHP a temperaturas y presiones moderadas por debajo de 93°C y 6.8 atm. Requiriéndose una presión mínima para que coexista la mezcla TBHP/diésel. La oxidación ocurre por debajo de los 10 minutos obteniéndose una conversión cuantitativa de tiofenos a sulfonas, en la

<sup>25</sup> López, Alcántara, Rodríguez, José. (2005). *op. cit.*, pp. 15-17.

reacción también se produce terbutanol que es removido fácilmente del diésel en un tratamiento posterior.

### **2.8.2.2. Proceso de Desulfuración de ASR-2 de UniPure.**

El proceso ASR-2 desarrollado por UniPure Corp. En cooperación con Texaco y Mustang Engineering es un proceso de dos etapas. Las especies de azufre se oxidan a sulfonas usando un soporte oxidante en la fase acuosa con un catalizador líquido. La reacción se lleva a cabo a presión atmosférica y temperaturas menores de 121°C.

Esta reacción consume cantidades insignificantes de oxidante. La conversión de los compuestos de azufre a sulfonas ocurre rápidamente (5 minutos de tiempo de residencia en el reactor). Después de la separación del diésel, la fase acuosa con catalizador gastado se envía a una sección de recuperación donde se remueven las sulfonas y se regenera el catalizador.

Este proceso fue diseñado como un pos tratamiento, es decir, aplicarse a diésel previamente hidrotratado y reemplazar el hidrotratamiento a alta presión.

### **2.8.2.3. Proceso Sulphco.**

La investigación desarrollada por Sulphco involucra el uso de ultrasonido. El proceso ultrasónico es realizado en un reactor donde las ondas ultrasónicas forman pequeñas burbujas, este fenómeno es conocido como cavitación. Las burbujas alcanzan una resonancia estable alrededor de los 200 micrones y rápidamente colapsan. Esta acción causa una micro-mezcla entre las diferentes fases. Los pequeños choques indican un cambio gradual en la temperatura y presiones por arriba de 10,000 atmósferas por algunos nanosegundos. El ultrasonido genera radicales libres y excita diferentes especies de oxígeno como el peróxido de hidrogeno, el cual oxida la reacción y produce sulfonas.

### **2.8.3. Catalizadores utilizados en ODS.**

El uso de catalizadores en el proceso de ODS ha sido un caso de estudio a detalle ya que depende de muchos factores. El tipo de diésel, la cantidad presente de azufre, el solvente que se va a utilizar, el agente oxidante, la temperatura y la presión son algunas de las variables que se han tomado en cuenta para el desarrollo de los catalizadores. Algunos catalizadores utilizados son los siguientes:

- $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$
- $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$
- $\text{H}_2\text{SO}_4$
- $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$
- $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$
- $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$
- $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

- Co-Mo-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Au/TiO<sub>2</sub>
- Ag/TiO<sub>2</sub>
- Cu<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>
- Cu<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La gran variedad de catalizadores que se han desarrollado es debido a la creciente demanda de obtener combustible más limpio, por lo que los procesos deben mejorarse aumentando el rendimiento y la selectividad de las reacciones. Los catalizadores que actualmente se están desarrollando y se ha observado mayor efectividad a la hora de estar en operación son los de CoMo-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ya que promueven la reacciones por tener la característica de estar previamente sulfurados, lo que incrementa la selectividad a la reacción de los compuestos azufrados del diésel; de igual manera la combinación de cobalto y molibdeno favorece el desprendimiento de radicales libres del agente oxidante.

# **Capítulo III.- Evolución, seguimiento y caracterización del diésel, normatividad en México y el mundo.**

## **3.1. Importancia de las normas relativo a la calidad de los combustibles.**

La realización de una norma requiere de todo un proceso, en primera instancia debe darse la aprobación de comenzar a establecer las regulaciones que tendrá esa directriz. El desarrollo comienza con una problemática que hay que minimizar o eliminar, y que es motivo de atender de forma inmediata, ya que en algún momento podría ser un problema complicado de remediar. De ahí la importancia de las normas, para dar las acciones a seguir y de esta manera tener control sobre lo que se está realizando.

Hay varios temas respecto al uso de combustibles limpios, entre ellos están el calentamiento global, la emisión de gases de efecto invernadero, los daños a la salud, entre otros. Pero las normas no solo juegan ese papel preventivo, sino que también cumplen otra función, que es fomentar el desarrollo tecnológico. Al establecerse medidas más estrictas los procesos y la tecnología deben mejorarse, esto trae consigo avances científicos y mejoras en los sistemas, procesos de refinación de combustible más complejos y eficientes, tecnologías vehiculares de tratamiento de gases de combustión con mayor efectividad, desarrollo de catalizadores con mayor selectividad y rendimiento, y mejoras tecnológicas.

### **3.1.1. Importancia ambiental de las normas en el sector transporte.**

No solo es de importancia establecer normas y regulaciones que deben de seguirse; es necesario también realizar programas voluntarios y de concientización hacia la sociedad para implementar formas de acción a favor del medio ambiente. En cuanto al ambiente el objetivo de las normas es contar con aire limpio para respirar y de esta manera proteger a la sociedad. El uso de combustibles cada vez más limpios es la tendencia que se ha estado desarrollando, siendo la estrategia para contar con las especificaciones técnicas necesarias que deben cumplir los combustibles para mejorar la calidad del aire.

Las especificaciones actuales en Europa establecen un contenido de azufre máximo de 10 ppm en el diésel, sin embargo, la tendencia es seguir reduciendo ese límite. Se ha demostrado que las emisiones de partículas contaminantes son directamente proporcionales a la cantidad de azufre presente en el diésel, por lo que es evidente minimizar el contenido de este compuesto en el combustible.

### **3.1.2. Importancia tecnológica de las normas en el sector transporte.**

La normalización de las características y especificaciones que debe cumplir el combustible diésel en cuanto a la cantidad de azufre contenido, no solamente ha contribuido a mejorar la

calidad del aire y ayudar a disminuir las emisiones contaminantes del vehículo; sino que, ha sido de vital importancia para el funcionamiento de los sistemas tecnológicos vehiculares más recientes. Los sistemas de absorción de partículas tienen un funcionamiento óptimo, así como los sistemas catalíticos mejoran la combustión y tienen mayor rendimiento en condiciones de diésel con bajo azufre.

Tabla 8. Cambios tecnológicos en vehículos a diésel.

Cambios Tecnológicos	Características
Motores diésel a inyección indirecta de aspiración normal.	El combustible se inyecta en cámaras separadas de la cámara principal, reduce la presión de inyección.
Motores diésel con turbo alimentación.	Aprovecha la fuerza con la que salen los gases de escape para impulsar una turbina que hace funcionar un compresor que aumenta la presión de alimentación de aire al motor.
Motores diésel con sistemas de válvulas recirculación de gases (EGR).	Recircula los gases de escape para reducir las emisiones contaminantes.
Motores a inyección directa (ID) y de riel común (Common Rail) de 1° y 2° generación.	Cuenta con una bomba de alta presión, eso logra que el combustible siempre esté disponible y a la presión necesaria para su inyección.
Motores a inyección directa (ID) y de riel común (Common Rail) de 3° y 4° generación.	Uso de inyectores piezoeléctricos que permiten la inyección del combustible precisa y casi perfecta.

Fuente: Bosque, Mauri, “Tendencias globales para el combustible diésel”, Petrobras, 2009.

## 3.2. Normas Oficiales Mexicanas relacionadas con el diésel y el sector del transporte vehicular.

### 3.2.1. NOM-044-SEMARNAT-2006.

Esta norma establece los límites máximos permisibles de emisión de hidrocarburos totales, hidrocarburos no metano, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, partículas y opacidad de humo provenientes del escape de motores nuevos que usan diésel como combustible y que se utilizarán para la propulsión de vehículos automotores nuevos con peso bruto vehicular mayor de 3,857 kilogramos, así como para unidades nuevas con peso bruto vehicular mayor a 3,857 kilogramos equipadas con este tipo de motores.

En México la norma ofrece a los fabricantes la opción de cumplir el estándar EPA 2004 o el estándar Euro IV. No obstante, estos dos estándares son muy diferentes en muchos aspectos, como límites de emisión, requisitos de combustible, tecnologías preferentes y desempeño en condiciones reales. Para alcanzar los niveles del estándar Euro IV es necesario utilizar tecnologías de reducción catalítica selectiva (SCR, por sus siglas en inglés), mientras que para cumplir con EPA 2004 únicamente se requiere el uso de tecnologías de recirculación de gases del escape (EGR, por sus siglas en inglés). Sin embargo, ni el estándar Euro IV ni el EPA 2004 requieren el uso de filtros para el control de las emisiones de partículas. Estos filtros son esenciales para capturar partículas de todos los tamaños, especialmente las finas y ultra finas, que dañan en gran medida la salud.

Esta norma (NOM-044-SEMARNAT-2006) se está actualizando. La modificación a la norma propone la homologación con los estándares de la Agencia de Protección al Ambiente de Estados Unidos, EPA 2010, y de Europa, Euro VI, a partir de 2018.

### **3.2.2. Comparación EPA 2010 y EURO VI.**

Los estándares EPA 2010 y Euro VI que se presentan en la nueva NOM-044 son opciones muy sólidas y funcionalmente equivalentes, pues para cumplirlos se requieren las mismas tecnologías de control de emisiones y, por lo tanto, dan como resultado los mismos beneficios en emisiones. En comparación con el estándar EPA 2004, los vehículos que se certificarán bajo los estándares EPA 2010 o Euro VI reducirían sus emisiones de óxido de nitrógeno (NOx) un 90% o más, y sus emisiones de partículas (PM) disminuirían entre 97% y 98%.<sup>26</sup>

### **3.2.3. NOM-042-SEMARNAT-2003.**

Establece los límites máximos permisibles de emisión de hidrocarburos totales o no metano, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y partículas provenientes del escape de los vehículos automotores nuevos cuyo peso bruto vehicular no exceda los 3,857 kilogramos, que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural y diésel, así como de las emisiones de hidrocarburos evaporativos provenientes del sistema de combustible de dichos vehículos.

---

<sup>26</sup> Posada, Miller, Blumberg, Kate. (Mayo de 2014). *Actualización de la NOM-044. Información para la toma de decisiones*. ICCT, EUA.

Tabla. 9. Límites máximos permisibles de emisión para vehículos que utilizan diésel.

Estándar de durabilidad					
		CO g/km	HCNM g/km	NO <sub>x</sub> g/km	Part <sup>(7)</sup> g/km
Estándar	Clase	Diésel	Diésel	Diésel	Diésel
A	VP <sup>(1)</sup>	2.11	0.156	0.62	0.05
	CL1 <sup>(2)</sup> y VU <sup>(3)</sup>				
	CL2 <sup>(4)</sup> y VU	2.74	0.2	0.62	0.062
	CL3 <sup>(5)</sup> y VU				
CL4 <sup>(6)</sup> y VU	3.11	0.24	0.95	0.075	
B	VP	2.11	0.099	0.249	0.05
	CL1 y VU				
	CL2 y VU				
	CL3 y VU	2.74	0.121	0.249	0.062
	CL4 y VU				0.075
C	VP	2.11	0.047	0.068	0.05
	CL1 y VU				
	CL2 y VU		0.087	0.124	0.062
	CL3 y VU				
	CL4 y VU				0.075

Fuente: NOM-042-SEMARNAT-2003.

(1) Vehículo de pasajeros

(2) Camiones ligeros grupo 1

(3) Vehículo de uso múltiple o utilitario

(4) Camiones ligeros grupo 2

(5) Camiones ligeros grupo 3

(6) Camiones ligeros grupo 4

(7) Residuos de una combustión incompleta, carbón cenizas y fragmentos de materia

Estándar A. Límites máximos permisibles para vehículos año modelo 2004 y hasta 2009.

Estándar B. Límites máximos permisibles para vehículos año modelo 2007 y hasta “año 3”.

Estándar C. Límites máximos permisibles a partir del año 1 y posteriores.



### 3.2.4. NOM-045-SEMARNAT-2006.

Regula vehículos en circulación que usan diésel como combustible. Límites máximos permisibles de opacidad, procedimiento de prueba y características técnicas del equipo de medición.

### 3.2.5. NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, ESPECIFICACIONES DE LOS COMBUSTIBLES FÓSILES PARA LA PROTECCIÓN AMBIENTAL.

En esta norma se incluyen los niveles máximos permisibles en peso de azufre que deben contener los combustibles en México, así como, las características y la calidad que deben satisfacer para ser comercializados y utilizados, cantidad de algunas otras sustancias presentes, por ejemplo, cantidad de aromáticos, oxígeno, agua, nitrógeno, etc. y especificación de algunas variables como viscosidad, densidad, temperatura de ebullición, lubricidad, entre otras, para que el combustible pueda aprovecharse óptimamente.

Tabla 10. Especificaciones del diésel.

Nombre del producto			PEMEX DIÉSEL	DIÉSEL
Propiedad	Unidad	Método de prueba		
Peso específico a 20°C	-	Densidad, densidad relativa (gravedad específica o gravedad de petróleo crudo y productos líquidos de petróleo por el método hidrométrico). (ASTM D 1298-99e2)	informar	informar
Temperaturas de destilación:	°C	Destilación de productos de petróleo. (ASTM 086-05)		
Temp. Inicial de ebullición:			informar	-
el 10 % destila a			275	informar

			máximo	
50 % destila al			informar	-
90 % destila a			345 máximo	350 máximo
Temp. final de ebullición			informar	-
Temperatura de inflamación	°C	Temperatura de inflamabilidad: Prueba Pensky-Martens de copa cerrada (ASTM 093-02 <sup>a</sup> )	45 mínimo	60 mínimo
Temperatura de escurrimiento	°C	Punto de fluidez de productos (ASTM 097 -05a)	Marzo a octubre: 0°C máximo; Noviembre a febrero: -5°C máximo	
Temperatura de nublamiento	°C	Punto de enturbiamiento de combustibles de petróleo (ASTM D 2500-05)	informar	informar
Número de cetano	-	Número de cetano del diésel (ASTM 0613-05)	48 mínimo	-
Índice de cetano		Cálculo del índice de cetano de combustibles destilados (ASTM 0976-04be1)	48 mínimo	40 mínimo

Azufre total	ppm peso	<p>Determinación de azufre en productos de petróleo por espectroscopia de rayos X de fluorescencia por dispersión de energía. (ASTM D 4294-03)</p> <p>Determinación de azufre total en hidrocarburos ligeros. (ASTM D 5453-05)</p>	<p>500 máximo</p> <p>Zona Fronteriza Norte(5)</p> <p>Enero 2007: 15 máximo</p> <p>ZMVM, ZMG, ZMM</p> <p>Enero 2009: 15 máximo</p> <p>Resto del País</p> <p>Septiembre 2009: 15 máximo</p>	5000 máximo
Corrosión al Cu, 3 horas a 50°C	-	<p>Detección de corrosión por cobre en productos de petróleo por la prueba de mancha de tira de cobre (ASTM 0130-04)</p>	estándar # 1 máximo	estándar # 2 máximo
Residuos de carbón (en 10% del residuo)	% peso	Residuos de carbón Ramsbottom de productos de petróleo. (ASTM 0524-04)	0.25 máximo	0.25 máximo
Agua y sedimento	% vol.	Agua y sedimento en combustibles de destilación media por centrifugado (ASTM D 2709-06 (2001)e1)	0.05 máximo	0.05 máximo

Viscosidad cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	Viscosidad cinemática de líquidos transparentes y opacos (cálculo de viscosidad dinámica) (ASTM 0445-04e2)	1.9 a 4.1	1.9 a 4.2
Cenizas	% peso	Cenizas en productos de petróleo (ASTM 0482-03)	0.01 máximo	0.01 máximo
Color		Color de productos de petróleo/ visual (ASTM D 1500-04 <sup>a</sup> )	2.5 máximo	morado
Contenido de aromáticos	% vol.	Tipos de hidrocarburos en productos líquidos de petróleo por absorción de indicador fluorescente. (ASTM D 1319- 03)	30 máximo	-
Lubricidad(3)	micrones	HFRR Test (ISO 12156)	520 máximo	
HAPS	% vol.		Informar	

Fuente: NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.

### 3.3. Agencia de Protección al Ambiente de Estados Unidos (EPA).

La EPA dirige los programas ambientales en los Estados Unidos, así como también los esfuerzos investigativos, educativos y de evaluación. Desarrolla el cumplimiento de las regulaciones ambientales, trabaja para desarrollar y hacer cumplir normas y reglamentos que implantan leyes a favor del ambiente. La EPA es responsable de investigar y establecer estándares nacionales para una variedad de programas ambientales, y delegar a estados y tribus las responsabilidades para otorgar permisos, supervisar y hacer cumplir los acatamientos.

La EPA en el sector transporte es el organismo que desarrolla las normas y los estándares con los que deben contar las nuevas tecnologías vehiculares. En la actualidad está vigente la EPA 2010 con la adopción de OBD (Sistema de diagnóstico abordo), que monitorea el comportamiento del motor y los dispositivos de postratamiento. También la EPA 2010 establece contar con sensor de material particulado (PM) y sistema de reducción catalítica selectiva (SCR), con sensor de urea para su funcionamiento, así como, adoptar también la Fase 1 de la Norma de Gases de Efecto Invernadero/Rendimiento de combustible.<sup>27</sup>

### 3.3.1. Estándares EPA relativas al sector transporte.

Tabla 11. Descripción de los estándares EPA para vehículos pesados.

País	Estándar	Año	Requerido en México	NOx (g/kWh)	PM (g/kWh)	Filtro	Combustible (ppm azufre)
Estados Unidos	EPA 1991	1991	1993	6.7	0.34		2500
	EPA 1994	1994	1994	6.7	0.13		500
	EPA 1998	1998	1998	5.4	0.13		500
	EPA 2004	2004	2008	2.7	0.13		500
	EPA 2007	2007	-	1.6	0.013	x	15
	EPA 2010	2010	-	0.27	0.013	x	15

Fuente: Blumberg, Posada, Miller, Josh, “Actualización de la NOM-044. Información para la toma de decisiones.”, ICCT, 2014.

### 3.4. Estándares EURO relativas al sector transporte.

Los denominados estándares EURO fijan valores límite de las emisiones contaminantes de los vehículos nuevos. Las emisiones de gases contaminantes han aumentado, es por eso que se han desarrollado las diferentes normas EURO, para restringir cada vez más la contaminación ambiental. Las disposiciones legislativas son cada vez más exigentes: el

<sup>27</sup> Posada, Miller, Blumberg, Kate. (Mayo de 2014). *op. cit.*

Parlamento Europeo ha decidido fijar valores límite para la emisión de contaminantes. EURO 5 entró en vigor el 1 de septiembre de 2009. Al mismo tiempo, la Unión Europea (UE) ha fijado ya los valores de la norma EURO 6 (a partir de 2014) para la industria automotriz.

Tabla 12. Descripción de estándares EURO.

Limitaciones a las emisiones para vehículos nuevos con motor diésel						
Norma	Entra en vigor	CO (g/km)	HC (g/km)	NOx (g/km)	HC + NOx (g/km)	PM
Euro I	ene-92	3.16	-	-	1.13	0.14
Euro II	ene-96	1	0.15	0.55	0.7	0.08
Euro III	ene-00	0.64	0.06	0.5	0.56	0.05
Euro IV	ene-05	0.5	0.05	0.25	0.3	-
Euro V	sep-09	0.5	0.05	0.18	0.23	0.005
Euro VI	ago-14	0.5	0.09	0.08	0.17	0.005

Fuente: [www.ngk.de](http://www.ngk.de)

### **3.5. Importancia de los estándares internacionales para el uso generalizado del diésel como combustible vehicular.**

El desarrollo progresivo de los estándares en tecnologías vehiculares ha traído consigo cambios significantes en el sector transporte. La adopción de sistemas cada vez más complejos en combinación con combustible de ultra bajo azufre (10-15 ppm) muestra resultados satisfactorios. Tanto los estándares EPA como los EURO se han desarrollado para cumplir con características para vehículos pesados, que son quienes utilizan diésel principalmente, ya que la mayoría de vehículos ligeros trabajan con gasolina. En México la mayor parte del parque vehicular utiliza gasolina, dejando el diésel solo a los vehículos pesados, mientras que en Europa la diferencia entre el uso de ambos combustibles es muy estrecha, es decir, el diésel se usa casi en la misma proporción que la gasolina en vehículos ligeros. Para vehículos pesados predomina el diésel como combustible particular.

El uso del diésel en México puede generalizarse y llegar a ser utilizado en gran medida como lo es para vehículos pesados como podría serlo para vehículos ligeros. Una de las cuestiones por lo que no es tan demandado como la gasolina, es porque las plantas refinadoras fueron diseñadas ante la creciente demanda de gasolina en el mercado y es por

eso que su operación está enfocada a la producción de gasolina y en menor proporción al diésel.

El diésel tiene ventajas con respecto a la gasolina, ya que su contenido energético es mayor, lo que significa que al momento de la combustión se tiene mayor eficiencia en el uso de la energía. Así, la tendencia a reducir el azufre en el diésel e implementarse a niveles de ultra bajo azufre resulta atractiva, incluso preferente en comparación a la gasolina.

### **3.6. Requisitos del contenido de azufre en el combustible.**

El contenido de azufre en el diésel tiene un efecto importante en el desempeño de las tecnologías avanzadas de control de emisiones, y además puede afectar a las emisiones de los vehículos que están en circulación y que no cuentan con estas tecnologías. Los requisitos de contenido máximo de azufre en el diésel, tanto en los Estados Unidos (de 15 ppm) como en Europa (de 10 ppm), se consideran ultra bajos o “cerca de cero”. Estos límites de concentración de azufre representan una reducción de entre el 97 % y el 98 % en la concentración de azufre en el diésel que se vende en México (500 ppm).

Ahora bien, a pesar de la diferencia de 5 ppm en los límites de azufre establecidos en EUA y Europa, los estándares de calidad de combustible de ambos lugares pueden ser considerados funcionalmente equivalentes, principalmente por tres razones:

1. Las tecnologías vehiculares que se ofertan y se venden en ambos lugares son las mismas.
2. El impacto que tiene esta diferencia de contenido de azufre en las emisiones es marginal.
3. Los niveles de 10 y 15 ppm son límites máximos, así que el contenido real de azufre en las estaciones de servicio es normalmente menor, y son equivalentes en cada región.

## **Capítulo IV.- Proceso de reducción de azufre en el diésel.**

### **4.1. Contexto global en reducción de azufre presente en el diésel.**

El azufre es un compuesto que provoca muchos inconvenientes en el diésel utilizado como combustible vehicular; reduce la vida de las partes del motor, genera gran cantidad de emisiones contaminantes, reduce la eficiencia de los sistemas de tratamiento de gases de combustión, promueve en el ambiente la lluvia ácida y provoca enfermedades respiratorias. Sin embargo, tiene una característica que influye en la calidad del combustible que es la lubricidad, aunque esta característica puede reemplazarse con aditivos específicos que no dañan al ambiente.

La tendencia global a reducir el azufre presente en el diésel a niveles de “ultra bajo”, ha sido llevada a cabo en las refinerías utilizando HDS (hidrodesulfuración) normal con anterioridad y en la actualidad HDS profunda, que es en sí el mismo proceso solo que requiere condiciones de operación más severas. Aunque la ODS (oxidesulfuración) puede ser una opción que está tomando importancia, solamente se han llevado a cabo proyectos a nivel laboratorio y piloto para determinar si es conveniente el escalamiento a un nivel industrial. Quienes han desarrollado el proceso de ODS son Unipure Corp., Texaco y Mustang Engineering aunque no ha sido llevado a escala industrial.<sup>28</sup>

#### **4.1.1. Proceso convencional utilizado en México.**

Las refinerías en México han sido reconfiguradas para cumplir con las especificaciones del combustible establecidas por las normas y estándares que rigen su calidad. Sin embargo, el proceso de desulfuración básicamente sigue siendo el mismo, es decir, continua el tratamiento con hidrógeno, lo que es conocido como hidrodesulfuración. Debido a que el crudo tratado cada vez es más pesado y tiene mayor cantidad de azufre presente, una HDS normal no satisface las necesidades de calidad del diésel, por lo que es requerida una HDS profunda; lo que implica mayor consumo de energía, mayor consumo de hidrógeno, reducción en el tiempo de vida del catalizador, aumento de riesgo laboral y en general un elevado costo de operación.

---

<sup>28</sup> López, Alcántara, Rodríguez, José. (2005). *op. cit.*, p. 16.



## **4.2. Calidad del combustible diésel en México.**

En México la cantidad de DUBA (diésel de ultra bajo azufre) producido es insuficiente y no satisface la demanda para las zonas donde es utilizado. En el país la calidad del combustible diésel y la cantidad de azufre presente en él se rigen por la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2006, que establece un límite de 15 ppm para zonas densamente pobladas que son: zona metropolitana del valle de México (ZMVM), zona metropolitana de Guadalajara (ZMG) y zona metropolitana de Monterrey (ZMM) y un límite máximo de 500 ppm para el resto del país. Ante la producción insuficiente de diésel de 15 ppm para consumo vehicular, el valor de importación de este combustible va en aumento siendo esto algo incongruente, ya que parte del crudo extraído por PEMEX en el país es exportado por falta de tecnología o capacidad en las refinerías para ser tratado y cumplir con las especificaciones. Lo anterior nos hace pensar que si todo el petróleo que es extraído en el país fuera procesado aquí mismo, tal vez podría satisfacerse la demanda de dicho producto e incluso exportar DUBA a otros países con lo cual PEMEX y México estarían aprovechando de forma eficiente sus recursos energéticos y tecnológicos.

## **4.3. Propuesta de reducción de azufre usando oxidesulfuración ODS como etapa en una refinería.**

Debido al costo elevado de operación y condiciones severas de proceso en la HDS profunda, se propone añadir una etapa de ODS después de la fase de HDS normal como complemento en la refinería, ya que, como es indicado en la bibliografía los compuestos refractarios en la HDS son compuestos tiofénicos y benzotiofénicos, los cuales a su vez son los más reactivos en el proceso de ODS.

## **4.4. Descripción de refinerías en México y selección de caso base para el proceso de reducción de azufre.**

Es necesario conocer la capacidad de cada refinería en México para seleccionar el lugar donde la etapa de ODS puede ser adaptada como parte del proceso de desulfuración del diésel.

Tabla 13. Descripción de refinerías en México.

Refinería	Ubicación	Producción (mbd)	
		PEMEX Diésel	Diésel UBA
Ing. Hector R. Lara Sosa	Cadereyta, N. L.	19.748	47.584
Francisco I. Madero	Madero, Tamps.	40.589	0
Miguel Hidalgo	Tula, Hgo.	36.608	15.11
Ing. Antonio M. Amor	Salamanca, Gto.	23.278	0.003
Gral. Lazaro Cardenas	Minatitlán, Ver.	23.988	30.925
Ing. Antonio Dovalí Jaime	Salina Cruz, Oax.	45.489	0

Elaboración propia. Con datos de SIE, Febrero de 2015.

Las refinerías de Madero, Salamanca y Salina Cruz no producen diésel UBA por lo que es donde la etapa de ODS puede añadirse.

Para el desarrollo de esta tesis se tomará como base la refinería Ing. Antonio Dovalí Jaime de Salina Cruz, Oaxaca, por ser donde hay mayor cantidad de Pemex diésel producido siendo 45.489 mbd, el cual tiene 500 ppm de azufre.

#### 4.4.1. Descripción de la Refinería Ing. Antonio Dovalí Jaime.

Tabla 14. Equipos de proceso Refinería Salina Cruz, Oaxaca.

Refinería Ing. Antonio Dovalí Jaime		
Planta de Proceso	Capacidad	unidad
Destilación primaria N° 1	165	Mbd
Destilación primaria N° 2	165	Mbd
Destilación al vacío N° 1	75	Mbd
Destilación al vacío N° 2	90	Mbd
Hidrosulfuradora de naftas U-400-1	28.5	Mbd
Reformadora de naftas U-500-1	20	Mbd

Reg. Continua CCR-1	3.3	t/d
Tratamiento gases U-600-1	260	MMcstd
Destilados intermedios 1 U-700-1	25	Mbd
Destilados intermedios 1 U-800-1	25	Mbd
Hidrosulfuradora de naftas U-400-2	30	Mbd
Reformadora de naftas U-500-2	40	Mbd
Reg. Continua CCR-2	4	t/d
Tratamiento gases U-600-2	260	MMcstd
Destilados intermedios 1 U-700-2	25	Mbd
Destilados intermedios 1 U-800-2	25	Mbd
Desintegración catalítica FCC-1	40	Mbd
Desintegración catalítica FCC-2	40	Mbd
Reductora de viscosidad	50	Mbd
MTBE	30	MT/A
TAME	60	MT/A
Alquilación	14.5	Mbd
Isomerización	13.5	Mbd
Recuperadora de azufre 1	80	t/d
Recuperadora de azufre 2	80	t/d
Recuperadora de azufre 3	80	t/d

Fuente: Infraestructura de plantas de proceso, sistema de ductos y sistema de almacenamiento y reparto, Pemex Refinación, 2006/2012.

Tabla 15. Servicios principales Refinería Salina Cruz, Oaxaca.

Refinería Ing. Antonio Dovalí Jaime		
Servicios principales	capacidad	unidad
6 calderas	1200	t/d
4 turbogeneradores	114	MW/hr
2 tratamientos de agua	176	lps
2 tratamientos de aguas residuales	189	lps
1 tratamiento agua de mar (ósmosis inversa)	156	lps

Fuente: Infraestructura de plantas de proceso, sistema de ductos y sistema de almacenamiento y reparto, Pemex Refinación, 2006/2012.

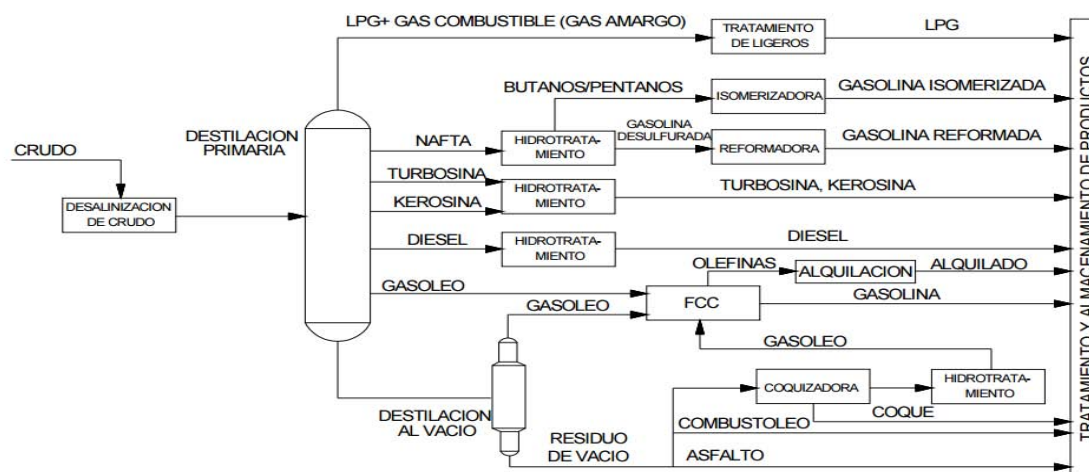
Tabla 16. Tanques de almacenamiento Refinería Salina Cruz, Oaxaca.

Refinería Ing. Antonio Dovalí Jaime		
Tanques de almacenamiento	capacidad	unidad
148 atmosféricos	15873	Mb
16 a presión	195	Mb

Fuente: Infraestructura de plantas de proceso, sistema de ductos y sistema de almacenamiento y reparto, Pemex Refinación, 2006/2012.

## 4.5. Diagrama de flujo Refinería.

Figura 6. Esquema típico de una refinería.

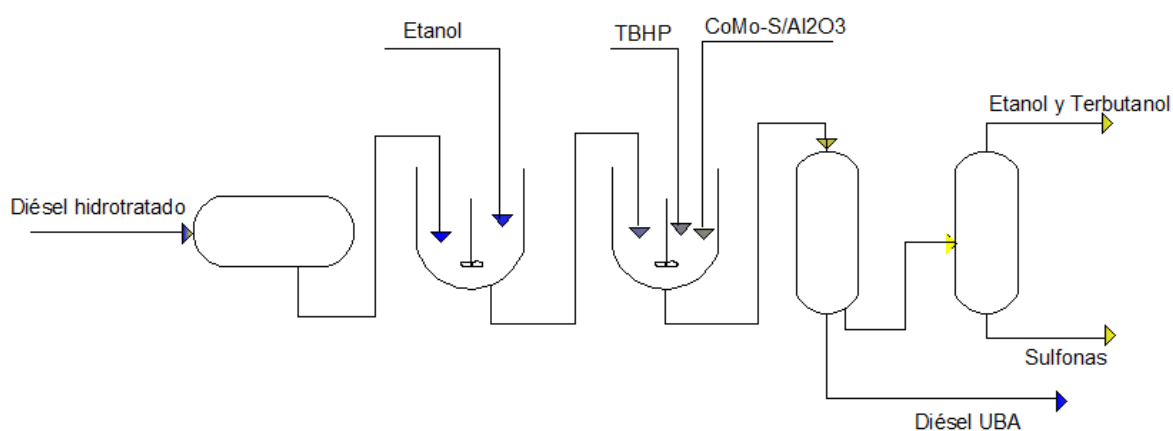


Fuente: James, H., Gary, *Refino de petróleo: Tecnología y Economía*, Ed. Reverte, España, 1980.

La figura anterior muestra el esquema típico de una refinería el cual es igual a la distribución de etapas que hay en la refinería Salina Cruz de Oaxaca, donde se observa que el diésel que sale de hidrotatamiento pasa directamente a la zona de almacenamiento. Aquí es donde se incluye la etapa de ODS para suavizar las condiciones de operación de la HDS y obtener el combustible con bajo contenido de azufre (10 ppm).

## 4.6. Esquema de ODS.

Figura 7. Esquema del proceso de ODS.



Fuente: Elaboración propia.

El proceso de ODS se integra en la refinería en la fase donde sale el diésel del hidrotatamiento. Aquí es donde se da la segunda fase de desulfuración, en la primera se logró retirar la mayor cantidad de azufre presente en el combustible proveniente

directamente del petróleo y en la segunda que es la ODS se logra refinar el diésel de forma que cumpla con las características más estrictas de mercado, es decir, producir diésel con 10 ppm de azufre.

#### **4.7. Descripción de reactivos utilizados en la etapa de ODS.**

La etapa de ODS posterior a HDS del diésel requiere de cierta cantidad de sustancias para que el proceso sea llevado a cabo; estas sustancias se encuentran en las siguientes categorías: agente oxidante, agente extractor y catalizador.

##### **4.7.1. Agente oxidante.**

Se suelen utilizar compuestos que al momento de descomponerse liberen radicales de oxígeno para que éste actúe directamente con el átomo de azufre de los compuestos azufrados presentes en el diésel, se enlace con él y lo oxide, formando primero el sulfóxido y posteriormente la sulfona.

Los compuestos oxidantes más utilizados en ODS son: peróxido de hidrógeno, perácidos, ácido acético, terbutil hidroperóxido (TBPH), ácido nítrico, oxígeno molecular, ozono, entre otros.

La mayor parte de la información consultada se enfoca en el uso de dos sustancias para tal fin; el peróxido de hidrógeno y el TBHP. La comparación entre estas dos sustancias se basa en tres aspectos fundamentales; el costo, el rendimiento o grado de conversión en la reacción y la formación de subproductos o residuos.

Para hacer uso de peróxido de hidrógeno es necesario que el catalizador no sea hidrofóbico o no disminuya su rendimiento en presencia de agua debido a que el subproducto de descomposición del peróxido de hidrógeno es precisamente agua. En cuanto a costo el  $H_2O_2$  es conveniente y el rendimiento con respecto al TBHP es similar, sin embargo, la presencia de agua al descomponerse el  $H_2O_2$  es un gran inconveniente. Para el desarrollo del proceso de ODS de esta tesis se utilizó TBHP como agente oxidante al descartar la formación de agua durante la reacción lo que no afecta el rendimiento del catalizador.

##### **4.7.2. Agente extractor.**

El agente extractor o disolvente en el proceso de oxidesulfuración ODS es el que promueve en primera instancia la transición de los compuestos organoazufrados que están en el diésel hacia la fase polar (disolvente) que es donde posteriormente serán oxidados.

Existe un gran número de sustancias utilizadas para este fin, entre las cuales destacan el etanol, acetonitrilo,  $\gamma$ -butirolactona y metanol. Los primeros estudios mostraban tendencia hacia el acetonitrilo como el disolvente que favorecía al proceso de ODS, sin embargo, trabajos donde se realizó la comparación con respecto al etanol demostraron que la

oxidación de los compuestos organoazufrados en la fase polar usando etanol aumentaba, por lo que utilizar etanol resulta ser más efectivo para llevar a cabo el proceso.<sup>29</sup>

En el desarrollo de la propuesta de proceso de desulfuración de diésel de esta tesis se optó por seleccionar etanol como agente extractor debido a las ventajas técnicas y económicas que presenta con respecto a los demás disolventes utilizados.

#### **4.7.3. Catalizador.**

La lista de catalizadores que se han estudiado es muy amplia, debido a la constante búsqueda por mejorar el proceso para poder llevarlo a escala industrial y pueda ser una etapa eficiente que garantice la calidad del combustible. Sin embargo, recientemente se ha hecho uso de catalizadores compuestos, es decir, que cuenten con más de una especie que favorezca la reacción, además de que cuenten con la característica de ser pre sulfurados para que el área de actividad del catalizador aumente la atracción que hay hacia los compuestos de azufre presentes en el diésel. Esta técnica actualmente está siendo desarrollada de igual manera para los catalizadores utilizados en el proceso de HDS.

Estudios han utilizado catalizadores de Mo y Co de manera individual obteniendo resultados satisfactorios, la actividad del catalizador aumenta al utilizar estas dos sustancias en el mismo soporte por lo que se tomará esta técnica para desarrollar la propuesta de este trabajo, con la característica de ser pre sulfurado. El catalizador que se seleccionó es CoMo-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### **4.8. Descripción por etapas del proceso de ODS como complemento de la HDS en la Refinería Ing. Antonio Dovalí Jaime en Salina Cruz, Oaxaca.**<sup>30</sup>

Para estudiar todas las variables presentes en el proceso y poder manipularlas para mejorar las condiciones de operación, se debe conocer a detalle que ocurre en cada etapa. El proceso se divide en cinco etapas, tomando en cuenta que solo será enfocado desde el tratamiento previo de HDS. Cabe destacar que todo el proceso se realiza a presión atmosférica y la temperatura de operación no debe exceder los 70° C, ya que a temperaturas mayores a esta el etanol puede evaporarse.

##### **4.8.1. Etapa 1: Recepción del diésel previamente hidrotratado.**

El diésel proveniente de la sección de hidrotratamiento de intermedios es almacenado en un tanque de almacenamiento a presión atmosférica de donde será enviado posteriormente a la siguiente etapa del proceso.

---

<sup>29</sup> Palermo, Valeria. (2012). *Síntesis y caracterización de heteropoliácidos constituyendo materiales híbridos para su aplicación como catalizadores en la oxidación ecompatible de sulfuros*. Tesis doctoral, Universidad Nacional de la Plata, Argentina.

<sup>30</sup> Ver figura 7.- Esquema del proceso de ODS.

#### 4.8.2. Etapa 2: Tanque de mezclado.

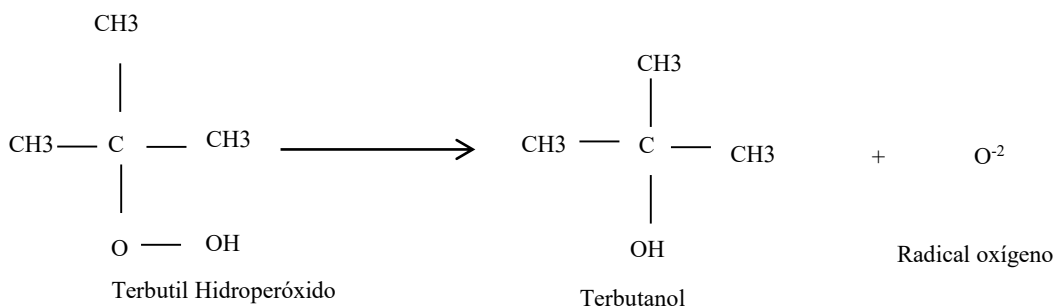
El tanque de mezclado es donde estarán en contacto las dos fases; la fase polar que es el etanol como el solvente y la fase no polar, la del diésel con los compuestos benzotiofenos. En esta etapa se mezclan las dos fases en relación 1:1, donde a través del mezclado se promueve una extracción intensiva, así se tiene mayor remoción de compuestos organoazufrados. El tiempo de operación de esta etapa es de 1 hora para asegurar que la transición a la fase polar sea efectiva.<sup>31</sup>

#### 4.8.3. Etapa 3: Reacciones de oxidación y formación de sulfonas.

Esta etapa es la más compleja del proceso ya que requiere de dos momentos de gran importancia: la formación de sulfóxidos y la formación de sulfonas. Si bien esta etapa depende en gran medida de la etapa anterior ya que al existir gran cantidad de compuestos de azufre presentes en la fase polar la oxidación de estos será mayor a si se encuentran en la fase no polar, es importante reconocer los fenómenos que ocurren en la reacción para conocer el mecanismo del proceso.

La mezcla de diésel-etanol proveniente del mezclador entra al reactor que cuenta con agitación donde una vez vertida la mezcla se agrega TBHP y el catalizador CoMo-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Lo que sucede en esta etapa es que el catalizador promueve la atracción de la densidad electrónica de un oxígeno que es parte del TBHP hasta que es liberado; debido a su inestabilidad busca enlazarse en la molécula benzotiofénica que se encuentra en el diésel, la cual tiene dos pares de electrones libres, el O<sup>-2</sup> libre se enlaza al átomo de azufre de la molécula formando el sulfóxido. Al repetirse el proceso anterior el siguiente radical libre de O<sup>-2</sup> se une a otro par de electrones libres del átomo de azufre formando así la sulfona que es la finalidad del proceso. De esta manera la etapa de reacción oxida a sus respectivas sulfonas los compuestos benzotiofenos y dibenzotiofenos, siendo estos los menos reactivos en la HDS y los que aún están presentes en la etapa de oxidación.

Figura 8. Reacción de descomposición del Terbutil Hidroperóxido (TBHP).



<sup>31</sup> Gómez, Navarro, Cedeño. (2006). *Efecto del proceso de extracción sobre la desulfuración oxidativa de compuestos benzotiofénicos con catalizadores soportados de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. México, Revista Mexicana de Ingeniería Química, Vol. 5, pp. 301-310.



#### **4.8.4. Etapa 4: Separación de diésel UBA y sulfonas.**

En esta etapa se separan las dos fases. El diésel es más denso que la fase donde están las sulfonas por lo que es retirado por la parte inferior del decantador, en este momento el diésel cuenta con las especificaciones de 10 ppm de azufre y puede ser enviado a la terminal de almacenamiento y distribución para uso final como combustible vehicular.

Por otra parte la fase sobrante es donde están las sulfonas, el etanol y el terbutanol como producto de la oxidación al utilizar TBHP. Esta fase pasa a un tratamiento posterior para separar sus componentes uno por uno.

#### **4.8.5. Fase 5: Obtención de las sulfonas.**

La fase que contiene a las sulfonas es separada en una torre de destilación que aprovecha el bajo punto de ebullición del etanol y el terbutanol en comparación con el de las sulfonas. El etanol se separa primero cerca de los 78.3° C,<sup>32</sup> seguido del terbutanol a los 83° C,<sup>33</sup> quedando así solamente las sulfonas a las cuales se les puede dar una aplicación comercial al ser utilizadas en la industria farmacológica o cosmética.

### **4.9. Cantidad de sustancias que se utilizan y se forman durante el proceso.**

Tomando como base la cantidad de diésel proveniente del hidrotratamiento de la refinería Salina Cruz, Oaxaca, la cual es de 45.489 mdb diarios se hizo la estimación de la cantidad necesaria de cada reactivo para llevar a cabo el proceso, el valor de sulfonas producido y la cantidad de diésel que se vería reducido al convertirse en sulfona.

La conversión de 45.489 mdb diarios es de 7232751 L de diésel disponibles para desulfurar a las condiciones de ultra bajo azufre. Se usó la premisa de que este diésel cuenta con 500 ppm de azufre, por lo que es necesario retirar 490 ppm para que llegue al nivel de 10 ppm. 1 ppm es equivalente a 1 mg/L, por lo que es necesario retirar 490 mg de partículas de azufre a cada litro de diésel. Haciendo la operación a 7232751 L de diésel que hay disponibles se le retiraran 3544.0479 kg de partículas de azufre.

La relación recomendada por la bibliografía entre etanol y diésel es de 1:1,<sup>34</sup> es decir, que la cantidad de diésel a tratar será igual a la cantidad de agente extractor.

---

<sup>32</sup> Hoja de datos de seguridad etanol. [www.quimica.unam.mx/IMG/pdf/12etanol.pdf](http://www.quimica.unam.mx/IMG/pdf/12etanol.pdf)

<sup>33</sup> Hoja de datos de seguridad terbutanol. [www.sintorgan.com/msds/tert-butanol.pdf](http://www.sintorgan.com/msds/tert-butanol.pdf)

<sup>34</sup> Cedeño, Mireles, Zanella. (2007). *Desulfuración oxidativa de organoazufrados con catalizadores de oro y plata soportados en óxido de titanio*. UAM I, Revista Mexicana de Ingeniería Química, vol. 6, México, p. 149.

La etapa de oxidesulfuración se caracteriza por reaccionar con los compuestos tiofénicos que son poco reactivos en la etapa de HDS, estos compuestos son: benzotiofeno, dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno.

Para realizar los cálculos al desconocer la concentración exacta de cada compuesto tiofénico presente en el diésel, se planteó la siguiente distribución con base en la cantidad de 3544.0479 partículas de azufre que tienen que ser retiradas:

Tabla 17. Composición propuesta de partículas tiofénicas.

Compuesto	Porcentaje en diésel	Cantidad en kg
Benzotiofeno	30%	1063.2143
Dibenzotiofeno	30%	1063.2143
4-Metildibenzotiofeno	20%	708.8095
4,6-Metildibenzotiofeno	20%	708.8095

Fuente: Elaboración propia.

Por cada mol de compuesto tiofénico se requieren dos mol de terbutil hidroperóxido (TBHP), tomando los datos de la anterior tabla, se calculó la cantidad necesaria de TBHP que debe reaccionar para cada compuesto tiofénico.

Tabla 18. Relación entre compuestos tiofénicos y cantidad requerida de TBHP.

Compuesto tiofénico	PM (kg/kmol)	kg a reaccionar	kmol a reaccionar	kmol necesario de TBHP
BT (C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> S)	134	1063.2143	7.9344	15.8688
DBT (C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S)	184	1063.2143	5.7783	11.5566
4-MDBT (C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S+CH <sub>3</sub> )	199	708.8095	3.5618	7.1236
4,6-MDBT (C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	214	708.8095	3.3121	6.6242
Total		3544.0476	20.5866	41.1732

Fuente: Elaboración propia.

El TBHP (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>) tiene un peso molecular de 90 kg/kmol, al hacer la relación con respecto al valor de 41.1732 kmol requeridos para completar las reacciones, se tiene que la cantidad en masa necesaria de TBHP es de 3705.588 kg.

El catalizador no se pierde en la reacción es una sustancia que solo influye en ella, promueve el desprendimiento de átomos de oxígeno del agente oxidante, es por eso que no puede estimarse la cantidad necesaria para la reacción, depende de varios factores que deben ser medidos y evaluados de manera experimental para conocer la cantidad necesaria de esta sustancia.

Sin embargo, puede estimarse una analogía con respecto al catalizador utilizado en HDS. La cantidad promedio de catalizador CoMo-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que usa una refinera en México es de 2.03 kg por m<sup>3</sup> de carga procesada.<sup>35</sup> El tener 7232751 L de diésel o su equivalente de 7232.751 m<sup>3</sup> sería requerido 14682.484 kg de catalizador para procesar la cantidad disponible de diésel por día que es producido en la refinera.

Cada litro de diésel perderá 490 ppm de partículas de azufre, las cuales se convertirán en sulfonas. Visto de otra forma la cantidad de partículas de azufre que se conviertan en sulfonas son también la cantidad de diésel que se reducirá al final del proceso; así, puede decirse que cada litro de diésel perderá 490 mg de diésel. Usando el valor de densidad del diésel de 0.95 g/m<sup>3</sup>,<sup>36</sup> se tiene que a cada litro de diésel se le restaran 5.1578x10<sup>-4</sup> L de diésel que se convertirán en sulfonas. Al hacer la relación de los 7232751 L de diésel que hay disponibles 3730.5768 pasarán a ser sulfonas, quedando 7229020.423 L de diésel de UBA que es el 99.94% de la carga inicial, es decir, que la pérdida de combustible únicamente sería de 0.06%.

Para calcular la cantidad de sulfonas formadas se partió de la cantidad de compuestos tiofénicos en kg que están presentes en el diésel y a cada uno se le sumo 32 kg que es la masa molecular de los dos átomos de oxígeno que se adhieren en la fase de oxidación. Resultando un valor de 3672.047 kg de sulfonas formadas.

---

<sup>35</sup> Rojas, Alma. (2009). *Desarrollo de una metodología para la recuperación de metales del catalizador gastado del proceso de hidrodesulfuración (HDS) y disposición segura del soporte*. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ingeniería Química, FQ, UNAM, México, p. 28.

<sup>36</sup> PEMEX, Hoja de datos de seguridad PEMEX Diésel, *op. cit.*

Tabla 19. Cantidad de sulfonas formadas.

Compuesto formado	Cantidad (kg)
BT sulfona	1095.214
DBT sulfona	1095.214
4-MDBT sulfona	740.8095
4,6-MDBT sulfona	740.8095
Total	3672.047

Fuente: Elaboración propia.

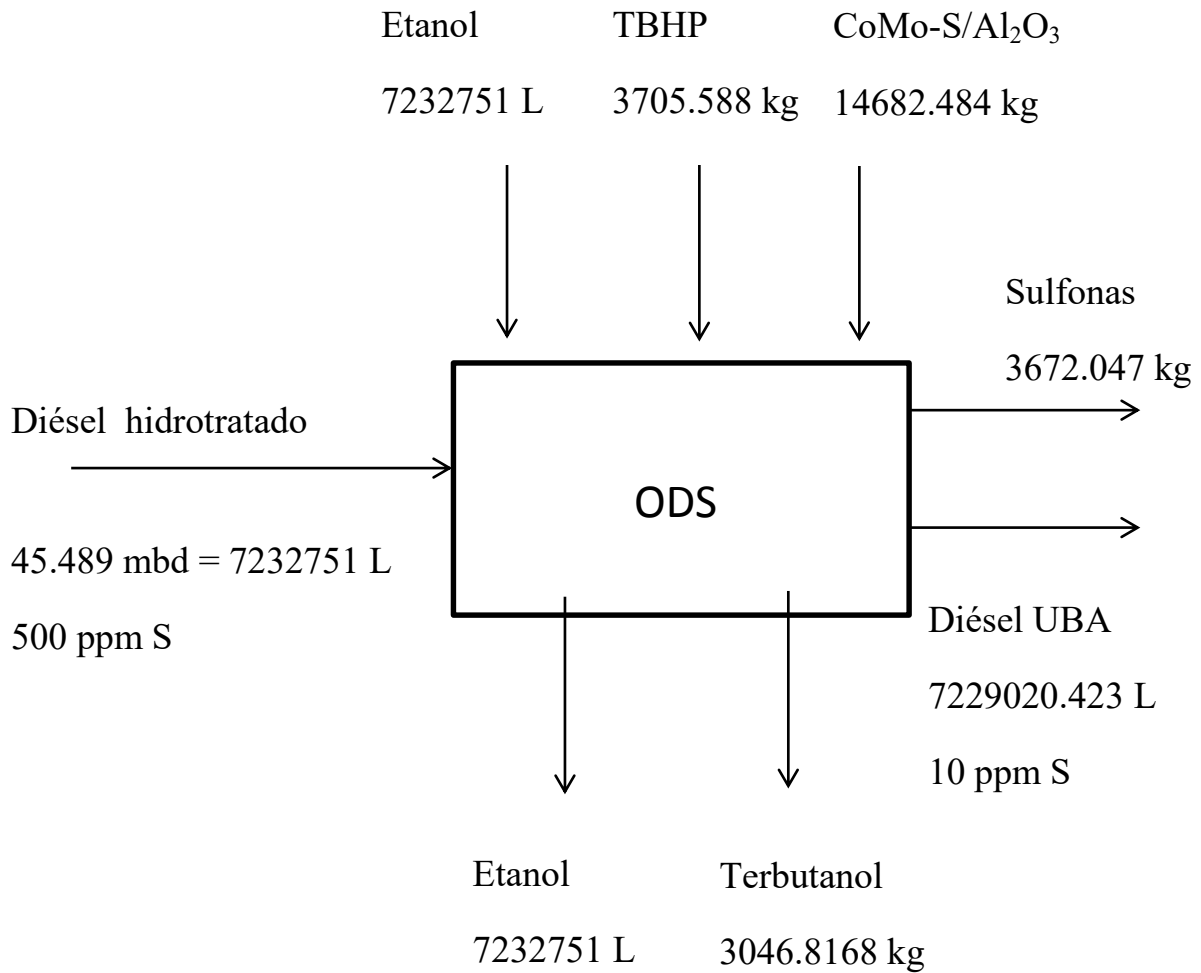
La estimación de la cantidad de las sustancias presentes en el proceso descrito se realizó con la suposición de que las reacciones se lleven a cabo con un grado de conversión de 100%, con la finalidad de visualizar la magnitud de cada reactivo y producto que participa en la etapa de oxidesulfuración. La siguiente tabla integra la cantidad de cada una de las sustancias utilizadas para realizar este trabajo.

Tabla 20. Cantidad de reactivos y productos involucrados en el proceso.

Sustancia	Cantidad
Diésel (500 ppm)	7232751 L
Etanol	7232751 L
TBHP	3705.588 kg
Terbutanol	3046.8168 kg
CoMo-S/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14682.484 kg
Sulfonas totales	3672.047 kg
Diésel (10 ppm)	7229020.423 L

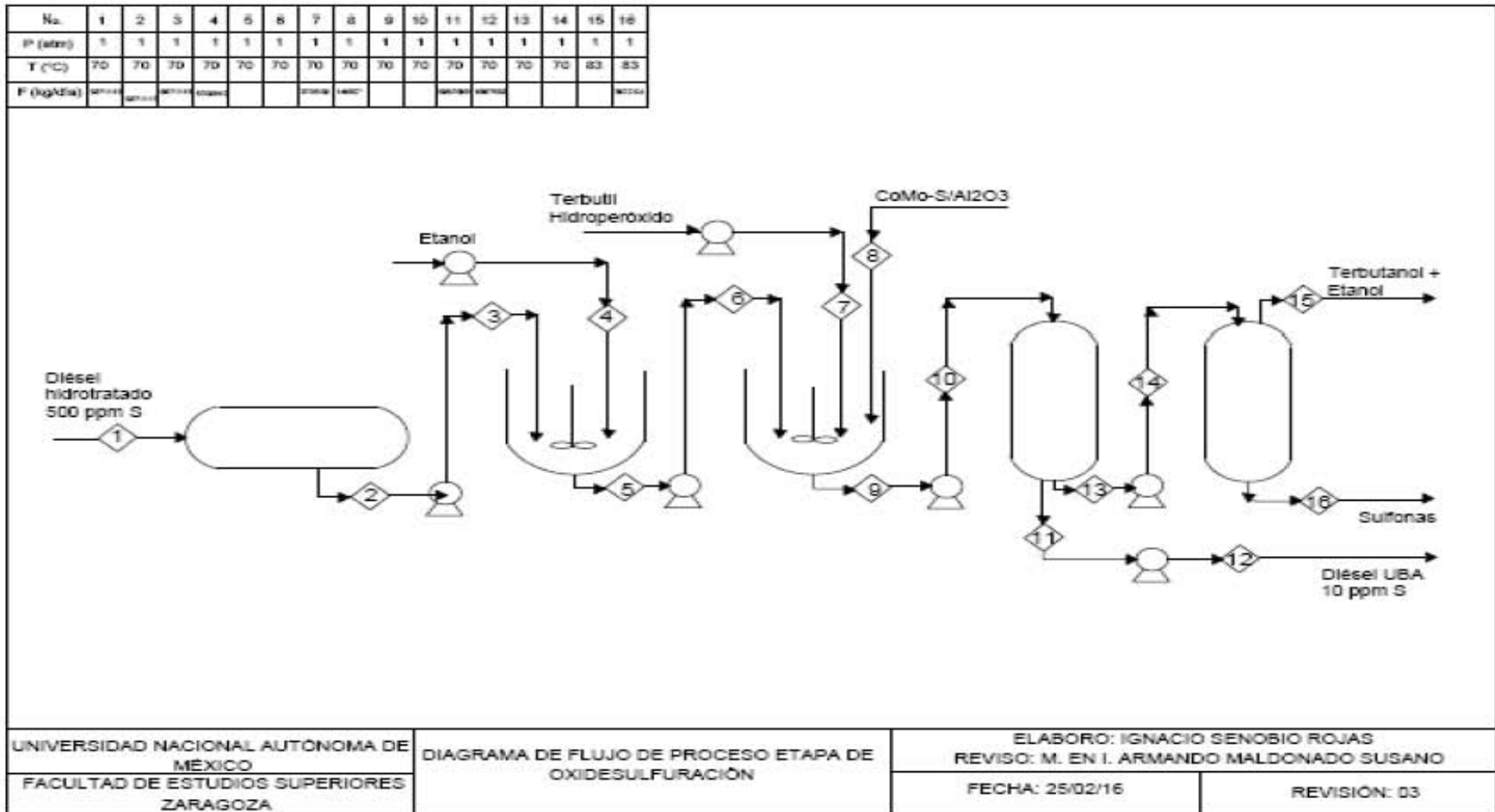
Fuente: Elaboración propia.

**4.10. Balance de materia general de la etapa de ODS.**



Fuente: Elaboración propia.

4.11. Diagrama de flujo de proceso etapa de oxidesulfuración.



# **Capítulo V.- Beneficios de utilizar diésel de ultra bajo azufre como combustible vehicular en México.**

El panorama sobre emisiones contaminantes a nivel mundial cada vez es un tema de mayor importancia, debido a la problemática que se vive con respecto al calentamiento global. El sector transporte contribuye en gran medida al total de contaminantes emitidos a la atmósfera. Aunque no es el único sector; la industria, centrales eléctricas y otras fuentes energéticas emiten de igual manera dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), el cual es conocido como el gas responsable de la mayoría del calentamiento del planeta. Sin embargo, el uso de combustibles limpios no solo se enfoca en mejorar las condiciones ambientales y climatológicas de las regiones, sino que también, existen otros factores en los cuales hay repercusiones directas, expresadas en beneficios. Visualizar el panorama y los beneficios en todos los sentidos posibles puede generar conciencia de la necesidad de plantear las bases para modificar nuestros procesos industriales, mejorándolos y optimizándolos, así como, optimar los combustibles utilizados para contribuir al cuidado del ambiente y beneficio de la sociedad en general.

## **5.1. Sociales.**

La reducción de las emisiones contaminantes a la atmósfera conlleva a una mejor calidad del aire. Esta es una prioridad para la protección de la salud pública. La situación de la calidad del aire en las principales ciudades de México requiere atención y medidas de control, ya que con frecuencia los niveles de contaminación exceden las normas de calidad del aire establecidas por la Secretaria de Salud.

### **5.1.1. Salud humana.**

La calidad del aire es primordial para la salud humana, la calidad de vida se ve afectada si se vive en ciudades con alto índice de contaminación. La esperanza de vida se ve directamente alterada por la contaminación y la calidad del aire que se tiene en la región; así en zonas donde el aire es más limpio, la gente tiende a vivir mejor y su bienestar se ve favorecido.

La importancia de brindar condiciones favorables a la sociedad para su bienestar no solamente recae en su salud y la esperanza de vida, sino que también en otros factores. Algunos estudios demuestran que si hay aire limpio y una atmósfera libre de contaminantes o un nivel reducido de partículas contaminantes, la principal consecuencia será disminuir

las enfermedades respiratorias, y por lo tanto reducir el gasto público destinado a la atención médica de estos casos derivados del uso de tecnologías contaminantes.<sup>37</sup>

El uso de combustibles limpios, entre ellos el diésel de UBA contribuiría a reducir los casos de enfermedades respiratorias que se presentan como consecuencia de la contaminación y la exposición a altos niveles de SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, hidrocarburos no quemados, entre otros compuestos nocivos a la salud presentes en el aire.

Los problemas de salud que se verían reducidos al generalizar el uso de diésel de UBA según datos del proyecto integral de calidad de combustibles realizado por PEMEX, INECC y SEMARNAT son:

- Bronquitis crónica
- Mortalidad cardiopulmonar
- Asma
- Mortalidad por cáncer de pulmón
- Problemas respiratorios infantiles
- Mortalidad por síndrome de muerte súbita

La importancia del uso de diésel de UBA se refleja en los efectos positivos que tiene hacia la salud de la población que está expuesta a la contaminación producida por el transporte, sector que va creciendo cada vez más y que es evidente poner atención en él para controlar los inconvenientes que presenta en la actualidad y reducir el impacto que puede tener en el futuro.

El uso de diésel de UBA contribuye a reducir el impacto en la contaminación que generan día con día los vehículos que circulan por el país, en especial en las zonas metropolitanas donde la afluencia vehicular es importante. Al ser un combustible con nivel muy bajo de azufre reduce la probabilidad de precipitación de lluvia ácida, que es causante de problemas de salud en la población y afecta al ecosistema, siendo este el área donde habita la sociedad, la cual debe brindar condiciones favorables para la supervivencia.

### **5.1.2. Gasto en enfermedades derivadas de la contaminación.**

El “Estudio de Evaluación Socioeconómica del Proyecto Integral de Calidad de Combustibles” de Pemex, contempla la importancia de reducir el azufre en gasolinas y diésel, realizando una estimación económica acerca del ahorro que se tendría en el país al mejorar la calidad del aire, y se enfoca en la cantidad monetaria que se evitaría gastar en atención médica a personas que no la necesitarían, debido a que la causa de las enfermedades respiratorias sería minimizada, la cual es: la contaminación.

---

<sup>37</sup> INECC, PEMEX, SEMARNAT. (2006). *op. cit.*, pp. 40-45.



Aunque no solamente se beneficia al país por evitar gastos en recursos médicos, sino que también, los días de trabajo perdidos por consecuencia de contraer una enfermedad respiratoria se verían reducidos y esto tendría un efecto significativo en la economía del país. Incluso se sabe que la contaminación provoca efectos nocivos a la vista, siendo esto un factor primordial en el rendimiento y efectividad del trabajador.

Nuevamente, las beneficios del uso de combustibles libres de azufre y la importancia que pueden tener para modernizar al país, así como, mejorar el bienestar de la población, demuestra que deben ser incorporados lo más pronto posible, como en países de primer nivel que generalizan el uso de combustibles con estas características dentro de su nación. México debería no solo generalizar el uso de estos combustibles, sino también ser capaz de suministrar y satisfacer completamente la demanda interna del país. La demanda de gasolina es de 785 mil barriles diarios en 2015, en el caso del diésel la demanda es de 335 mil 500 barriles diarios en un periodo entre enero y julio.<sup>38</sup> México es un país petrolero que cuenta con suficiente materia prima para controlar su mercado e incluso expandirse exportando combustibles como producto final y no solo petróleo crudo. Sin embargo, no se cuenta con tecnología, ni tampoco se han logrado acuerdos internacionales que busquen posicionar a México como un país fuerte en el sector de refinación del petróleo.

La implementación de estrategias que permitan la obtención de diésel de UBA en el país, su posterior promoción y generalización como el combustible primordial podrían incluso potenciar los efectos benéficos a la salud en comparación con la gasolina. El diésel cuenta con mayor poder calorífico que la gasolina, es decir, la cantidad de energía que libera el diésel es mayor por la misma cantidad de sustancia consumida entre los combustibles; en otras palabras, se puede recorrer la misma distancia en vehículos de gasolina y diésel, pero se habrá empleado menor cantidad de combustible diésel. Por lo anterior, a menor consumo de combustible se producirán menos compuestos contaminantes, se verá menos afectada la salud de la población, se reducirá el gasto destinado al tratamiento médico de enfermedades respiratorias y se mejorará la calidad de vida de las personas. Todos estos beneficios pueden lograrse con la transición hacia diésel de UBA. Actualmente es difícil que de forma inmediata se logre esta transición, sin embargo, puede llevarse a cabo paulatinamente, primero; suministrando la cantidad de diésel de UBA demandado, después; promoviendo sus beneficios en todos los aspectos y, por ultimo; informando sobre las ventajas que presenta en comparación con la gasolina. Para generalizar el uso de diésel de UBA en el país, sería necesario un rediseño de las refinerías, ya que estas tienen la característica de haber sido diseñadas para producir gasolina. La gasolina es el producto que tiene más valor en la refinería y el más importante para el ejercicio petrolero, dejando en segundo lugar al diésel. El rediseño sería encaminado a invertir esto, la refinería tendría la característica de producir primordialmente diésel de UBA para potencializar todos sus efectos y beneficios en el país, dejando en segundo lugar a la gasolina. De esta forma el diésel de UBA pasaría a

---

<sup>38</sup> Dinero En Imagen. (31 de agosto de 2015). *op. cit.*

ser el combustible convencional en México extendiendo su uso y sus efectos descritos con anterioridad.

## **5.2. Ambientales.**

### **5.2.1. Efecto invernadero.**

El exceso de CO<sub>2</sub> y otros gases acentúa el efecto invernadero al bloquear la emisión de calor hacia el espacio, lo que provoca un aumento en la temperatura, conocido como calentamiento global. Este desequilibrio natural se originó con la Revolución Industrial en el siglo XIX, y ha ido creciendo hasta la fecha, a pesar de las medidas para mitigar su impacto. En México una persona en promedio genera 4.2 toneladas al año de CO<sub>2</sub>, la media de los países industrializados es de unas 11 toneladas, en EU es de 20 toneladas, en Reino Unido de 10.62 y en promedio la emisión de carbono mundial es de 4 toneladas.<sup>39</sup> El objetivo mundial para combatir el cambio climático es de 2 toneladas. Es por eso que la tendencia a usar combustibles cada vez más limpios, o con la característica de no emitir compuestos contaminantes como en el caso de la energía eléctrica, solar o hidrógeno, es de gran importancia. Por tanto, mejorar la combustión al quemarse el combustible es algo que el diésel de UBA logra y con ello contribuye directamente a la reducción de sustancias que influyen en el calentamiento global. El uso de diésel de UBA está generalizado en países industrializados, incluso en México los vehículos que utilizan diésel y circulan en ciudades concurridas, deben hacerlo con el combustible a estas características.

### **5.2.2. Contaminación.**

La forma en que afecta el azufre en el diésel es principalmente reduciendo la eficiencia en la combustión, liberándose más partículas de CO<sub>2</sub>, hidrocarburos no quemados y SO<sub>x</sub>. Los óxidos de azufre en la atmósfera promueven la formación de lluvia ácida, la cual genera algunos problemas de salud en la población. El uso de diésel UBA, por consiguiente, disminuye la cantidad de emisiones contaminantes y la formación de compuestos ácidos en la atmósfera, evitando así la presencia de lluvia ácida. Además de que reduce en gran cantidad la formación de óxidos de nitrógeno, los cuales tienen un potencial de calentamiento global (PCG) mayor que el CO<sub>2</sub>, lo que significa que estos compuestos presentes en la atmósfera acelerarían la velocidad de calentamiento del planeta de manera considerable. En cuestiones contaminantes la importancia del uso de diésel de UBA es relevante ya que es una manera de reducir la cantidad de gases contaminantes y continuar utilizando un combustible convencional derivado del petróleo. Mientras se siga utilizando el diésel para el transporte la medida que hay que tomar para aprovecharlo de manera efectiva, es que la cantidad presente de azufre en él sea mínima o como máximo de 10 partes por millón (ppm).

---

<sup>39</sup> PROFECO-CONUEE. (2014). *La huella del consumo*. Revista del consumidor, México, pp. 68-70.

## 5.3. Económicos.

### 5.3.1. Demanda de diésel UBA.

Los beneficios económicos que puede lograr el país con el procesamiento interno del petróleo son diversos. Aumentando la producción de diésel de UBA en México podrían realizarse dos estrategias que influirían directamente en la economía del país. Por un lado, satisfacer la demanda que hay de diésel en el país la cual es en promedio a julio de 2015 de 335 mil 500 barriles diarios. Y por otro lado, reducir la cantidad de importaciones al país de dicho combustible; la cantidad de diésel importado aumento de 119 mil 100 barriles diarios a 147 mil 300 barriles en el periodo de enero a julio, lo que representa aproximadamente el 44 por ciento de las ventas totales en el país.<sup>40</sup> Por lo anterior, es evidente que la capacidad de PEMEX para satisfacer la demanda de diésel se ha visto disminuida y ante el aumento en el consumo de este producto, ha recurrido a la solución inmediata del problema, importando combustible para cubrir las necesidades del transporte y dejando a un lado la idea de producirlo en las refinerías nacionales por no contar con la tecnología, ni la capacidad suficiente para procesar la cantidad demandada por el país de diésel de UBA. Así, además de desarrollar o implementar la tecnología para producir el diésel de UBA, también se tiene que aumentar la capacidad de procesamiento en las refinerías.

El beneficio se vería reflejado en aprovechar directamente el crudo extraído en el país. El diésel de UBA como producto final desarrollado en la refinería nacional aportaría el valor agregado directamente al país, el cual sería aprovechado hacia diversos sectores, entre ellos, el desarrollo tecnológico en la refinación del petróleo.

México es un país petrolero y su economía depende en gran medida de este sector, la importancia de aprovechar este recurso óptimamente brindaría al país estabilidad, crecimiento económico y la capacidad de convertirse en un país de primer mundo, para dejar de ser un país en vías de desarrollo. Aunado a esto, la elección de la tecnología adecuada para procesar el crudo representa un reto para el Sistema de Refinación, donde se debe tener cuidado al reconfigurar la refinería para evitar seleccionar tecnología que no logre los resultados deseados. No siempre lo más vanguardista es lo adecuado al momento de la elección, en el caso de México si se busca contar con procesos vanguardistas sería necesario no solo reconfigurar, sino que es posible realizar un rediseño en los procesos, es decir, modificar la forma convencional en que se ha procesado el petróleo en el país desde el surgimiento de las refinerías para obtener combustibles y petrolíferos o sustituir equipos deteriorados por nuevos.

El petróleo no es el único recurso energético que se obtiene de la extracción en los yacimientos, existe otro compuesto de gran valor energético que no es aprovechado de la mejor manera: el gas natural. El gas natural en la actualidad está tomando iniciativa e

---

<sup>40</sup> Dinero En Imagen. (31 de agosto de 2015). *op. cit.*

importancia en el sector transporte como combustible vehicular. En este momento, se encuentra por debajo de la gasolina y el diésel pero se prevé que en un futuro pueda equipararse a estas sustancias debido a sus características en pro del ambiente. La porción de gas natural que en la extracción no se almacena o utiliza para producir energía eléctrica, se quema para evitar que se propague al ambiente, ya que el metano en la atmósfera contribuye al calentamiento global del planeta, incluso en mayor medida que el CO<sub>2</sub>.

En este caso, la introducción y el uso generalizado de diésel de UBA podría ser la base para modificar las características de los combustibles. Al utilizar combustibles libres de azufre, la idea es proporcionar sustancias que no dañen al ambiente ni a la población, buscando que la tendencia tecnológica vaya encaminada al uso de combustibles limpios. Así, una vez que se logre la mejora en los productos utilizados para beneficiar al transporte, comenzando con reducir al mínimo el nivel de azufre de los combustibles convencionales, posteriormente comenzaran a emplearse otras fuentes de energía, como son: gas natural, etanol, hidrógeno, energía eléctrica, energía solar, biodiesel, entre otras. Aunque algunas de estas fuentes ya se utilizan y han demostrado dar el rendimiento esperado en el motor del vehículo, es necesaria la transición hacia el uso preferible de energías limpias y renovables que minimicen el uso de combustibles fósiles, mitigando así los efectos ambientales adversos que provocan al emitir los gases contaminantes derivados de la combustión.

### **5.3.2. Comercialización de sulfonas.**

El proceso de oxidesulfuración del diésel para obtenerlo a condiciones de ultra bajo azufre requiere de dos pasos de oxidación de los compuestos azufrados. Como se vio con anterioridad, al oxidarse los compuestos de azufre se producen sulfóxidos y posteriormente sulfonas. Las sulfonas son extraídas como la corriente secundaria que no tiene valor en el proceso principal donde el objetivo es obtener el diésel de UBA. Sin embargo, la corriente de sulfonas puede ser de gran valor comercial, pueden ofertarse al ser un producto con características importantes aplicables en algunas ramas de la industria.

Entre las aplicaciones que se le pueden dar a las sulfonas son, por ejemplo, como solventes, compuestos de polímeros, componentes de plásticos utilizados en el campo de la ingeniería, estos plásticos suelen ser muy resistentes y son utilizados para sustituir tuberías de cobre por este material de resistencia similar. Incluso en el área de farmacología son utilizadas para el tratamiento de la piel, aunque en este sector tienen poca participación ya que han sido reemplazadas por otro tipo de productos.

En los procesos productivos donde están involucradas reacciones químicas y transformación de la materia, siempre hay compuestos secundarios o subproductos, los cuales en la mayoría de las ocasiones son desechados, o bien, pueden tener valor comercial que puede ser aprovechado como en este caso las sulfonas. El beneficio de obtener diésel de UBA se vería acompañado de la oportunidad de emprender la manera de distribuir

sulfonas como producto de valor agregado para aprovechar su formación durante el proceso de desulfuración.

La importancia de la producción y el uso de combustibles libres de azufre no solo tiene beneficios directos en la tecnología vehicular, sino que es algo que influye directamente en diversos sectores de la sociedad y la economía del país, siendo un tema al cual debe darse especial interés. El uso generalizado de tecnologías limpias, renovables y sustentables, puede lograr grandes cambios a nivel mundial, para conseguir esto, deben concretarse acuerdos mundiales normativos en cuanto a emisiones contaminantes y México debe contribuir con el cumplimiento de los estándares pactados para reducir sus emisiones.

## **5.4. Tecnológicos.**

### **5.4.1. Refinación del petróleo.**

La refinación del petróleo es tema de debate a nivel mundial, debido al agotamiento de las reservas petroleras y las características del crudo cada vez más pesado en cuanto a nivel de azufre presente. El crudo pesado es más difícil de procesar, de hecho, en México se lleva a cabo una estrategia para que las refinerías de PEMEX logren procesar crudo ligero; el crudo que se extrae en el país es en su mayoría pesado, es exportado, principalmente a Estados Unidos. México está importando crudo ligero de E.U.,<sup>41</sup> para que las instalaciones de las refinerías no se vean forzadas al tener que trabajar con petróleo pesado que tiene niveles de azufre mayores a las cuales fueron diseñadas. Por eso es imprescindible la modernización del sistema de refinación, para cumplir con las especificaciones requeridas y procesar crudos pesados, que son los que tiene el país después de haberse agotado las reservas nacionales de crudo ligero. El rediseño de las refinerías con la intención de producir diésel de UBA impulsará al sector energético, utilizando la técnica de oxidesulfuración se modificará la forma en que trabajan las refinerías, aunque sea una etapa más en el proceso, esto permite avances tecnológicos al contar con versatilidad en los procesos de refinación del petróleo y no solo desulfurar el diésel mediante hidrodesulfuración (HDS). También contribuiría a reducir el uso de energía, ya que para que la fase de HDS logre que el diésel tenga 10 ppm de azufre requiere operar a condiciones altas de temperatura y presión, lo que conlleva a un gasto alto de energía. La ODS se lleva a cabo a condiciones atmosféricas por lo que el ahorro energético es considerado un factor importante al momento de modernizar la refinería.

---

<sup>41</sup> González, Pérez, Ciro. (Jueves 8 de enero de 2015). *México importará petróleo de EU, que era su principal comprador*. La Jornada, México, p. 32.

#### 5.4.2. Vehicular.

En cuanto al ámbito vehicular el desarrollo de procesos para obtener diésel de UBA y su uso generalizado como combustible vehicular, lograría mejoras tecnológicas en el diseño del vehículo e implementación de sistemas que mejoren la combustión y el post-tratamiento de los gases emitidos por el escape.

Los  $\text{NO}_x$  (óxidos de nitrógeno) son compuestos que promueven el calentamiento global del planeta, por lo que es necesario minimizar la cantidad presente de estos en el ambiente. El sector transporte contribuye en gran cantidad a la integración de estas partículas al aire, ya que, es un gas que se forma durante la combustión en el motor del vehículo y es expulsado por el escape. Actualmente los vehículos cuentan con sistemas de tratamiento de estos gases, los cuales son llamados trampas de  $\text{NO}_x$  o filtros de  $\text{NO}_x$ . Como su nombre lo indica su función es retener estas partículas. Sin embargo, cuando se usa este dispositivo con combustibles que tienen alto contenido de azufre su rendimiento se reduce de manera considerable. Los compuestos de azufre en la combustión producen óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ), los cuales al pasar por la zona del filtro de  $\text{NO}_x$  quedan adheridos reduciendo el área superficial destinada a captar los óxidos de nitrógeno. Por lo anterior, es clara la importancia que tiene el uso de diésel de UBA o combustibles con bajo nivel de azufre para conseguir un funcionamiento óptimo de los sistemas de tratamiento de gases de combustión. Se ha demostrado que a medida que el nivel de azufre del combustible disminuye, la efectividad de esos sistemas aumenta.

El rendimiento del convertidor catalítico de igual manera se ve afectado cuando el automóvil funciona con combustible que tiene alto contenido de azufre. La función del convertidor catalítico es reducir la cantidad de gases contaminantes que salen por el tubo de escape como una etapa posterior a la combustión en el motor. Así, si se usa combustible con azufre, el cual provoca una combustión deficiente y por ende genera mayor cantidad de partículas nocivas al ambiente, la cantidad de compuestos que el catalizador debe transformar es mayor. El convertidor catalítico es un dispositivo que trabaja a condiciones constantes, al tener mayor cantidad de gases circulando por el tubo de escape su funcionamiento se verá afectado. Por lo tanto, contando con combustibles bajos en azufre se promueve el uso eficiente del convertidor catalítico, el desarrollo tecnológico de sistemas más simples para realizar la misma función y la disminución de compuestos tóxicos producidos por los vehículos automotores.

Otro punto importante en donde el uso de diésel de UBA ayuda, es en el desgaste de las piezas mecánicas del motor. El hecho de que el diésel cuente con compuestos de azufre lo hace potencialmente corrosivo, se sabe que el azufre tiene la característica de dar lubricidad al combustible, sin embargo, hay que comparar las ventajas que se tiene cuando está presente en el combustible y cuando no lo está. Sin duda son más las ventajas cuando no está presente. Al interactuar el diésel y los compuestos de azufre con el agua, ya sea por la

humedad del ambiente o de cualquier otra fuente de donde pueda provenir, reacciona formándose ácido sulfúrico que es aún más corrosivo y podría disminuir la vida útil del motor al atacar directamente las piezas mecánicas y desgastar el sistema donde se lleva a cabo la etapa primordial del vehículo: la combustión; fase donde se libera la energía que permite el movimiento de la unidad.

Los beneficios vehiculares que se tienen al hacer uso de diésel de UBA son de importancia singular, ya que es un combustible utilizado en gran medida a nivel mundial. En Europa y E.U. el sector transporte utiliza gasolina y el diésel casi en la misma proporción, mientras que en México el combustible predominante es la gasolina y en segundo lugar el diésel. Al generalizar el uso de diésel de UBA en todos los lugares donde se usa diésel se tendrá un punto de partida para que los beneficios de este combustible se vean reflejados de forma estratégica, comenzando con la expansión en su uso y posteriormente desplazar a la gasolina como el combustible más popular en el mercado.

### **5.4.3. Catálisis.**

Los avances tecnológicos y las exigencias del mercado por proveer a los consumidores combustibles más limpios que funcionen de manera eficiente en sus vehículos, ha llevado al desarrollo de procesos más complejos y diferentes métodos utilizados de manera convencional en las refinerías para procesar el petróleo. Entre estos avances y la búsqueda de mejores formas de procesamiento han surgido los catalizadores de la industria petrolera. Si bien la etapa de hidrodesulfuración utiliza un catalizador para aumentar la selectividad del hidrógeno hacia los compuestos de azufre, este catalizador debe ser más complejo a medida que el petróleo contiene más azufre. En la técnica de ODS también es necesario el uso de catalizadores para que la reacción se vea favorecida hacia los compuestos tiofénicos. A diferencia de la HDS donde la superficie del catalizador es sólida y el diésel atraviesa la fase del reactor, la ODS pretende utilizar lo que es llamado catálisis en medio acuoso, en este caso se pretende aumentar la selectividad del catalizador al utilizar un solvente como fase acuosa, donde primero se integren los compuestos de azufre y posteriormente reaccionen con el agente oxidante promovido por el catalizador. La teoría sugiere que este tipo de catálisis suele ser más efectiva en la mayoría de los casos.<sup>42</sup>

El desarrollo de procesos que busquen producir diésel con 10 ppm deberá incluir avances tecnológicos relacionados con la catálisis y los catalizadores para mejorar las reacciones buscando reducir los tiempos de residencia, es por eso que el estudio de la catálisis se ve directamente beneficiada por la necesidad de utilizar combustibles limpios, como es el caso del diésel de UBA.

---

<sup>42</sup> Ramírez, Jorge. (Abril de 2015). *Desarrollo de catalizadores para la obtención de combustibles limpios*. En L. Cedeño, Coloquio: Tendencias, retos y oportunidades de la catálisis en el siglo XXI, Facultad de Química, UNAM.

## Capítulo VI.- Conclusiones.

1.- El proceso de oxidesulfuración puede ser utilizado como una etapa de desulfuración profunda en las refinerías, una vez que ha sido disminuida la cantidad de azufre en el diésel a 500 ppm mediante el tratamiento de hidrodesulfuración.

2.- La etapa de oxidesulfuración consigue obtener diésel de ultra bajo azufre (10 ppm), a través de una técnica que opera a condiciones suaves de presión y temperatura, en comparación con la fase de hidrodesulfuración profunda, donde para conseguir el diésel de UBA es necesario operar el reactor a presión y temperatura altas, lo que representa riesgos en seguridad, acelera el desgaste de los equipos, conlleva un alto gasto de energía, requiere mantenimiento constante al ser un proceso sensible, además de que opera con hidrógeno, un gas altamente inflamable e inestable, su manipulación es compleja y requiere la aplicación de sistemas de seguridad sofisticados.

3.- Los reactivos seleccionados para llevarse a cabo el proceso de oxidesulfuración con base en la investigación realizada, como los que brindan mayor rendimiento son:

- Agente oxidante: Terbutil hidroperóxido (TBHP)
- Agente extractor: Etanol
- Catalizador: CoMo-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

4.- El uso de diésel de UBA genera varios beneficios entre los que destaca la reducción de partículas contaminantes emitidas al ambiente por el sector de transporte (vehicular), contribuyendo al cuidado del planeta en la búsqueda por frenar el calentamiento global.

5.- En la actualidad la cantidad de diésel importado en México es aproximadamente 44% de las ventas internas del país, la demanda de este combustible aumenta constantemente y las importaciones también lo hacen. Ante esta situación es preferible poner atención a las refinerías nacionales y promover un proyecto integral que busque producir el diésel suficiente para satisfacer la demanda interior o minimizar el valor de importación de este combustible.

6.- El uso de diésel de UBA aumenta el rendimiento en los sistemas tecnológicos de post-tratamiento de gases emitidos por los vehículos, además de que mejora la combustión en el motor contribuyendo al uso eficiente de la energía en fuentes móviles.

7.- La ODS y la HDS pueden utilizarse como procesos complementarios. La etapa de HDS retira compuestos de azufre simples de forma efectiva. Sin embargo, los compuestos tiofénicos son poco reactivos a esta técnica, mientras que en ODS son los más reactivos y se separan con facilidad. Aprovechando estas características opuestas la mejor manera de desulfurar el diésel es conjuntando ambos procesos.



8.- La cantidad de diésel que se transforma en sulfonas sería del 0.06% de la cantidad inicial disponible de diésel hidrotratado que produce la refinería Salina Cruz, Oaxaca.

9.- La cantidad de sulfonas que se produciría en el proceso de oxidesulfuración como etapa de la refinería Salina Cruz, Oaxaca, sería de 3672.047 kg diarios.

10.- La transición de México hacia los estándares más estrictos actualmente a nivel mundial en emisiones de vehículos a diésel es de vital importancia para la implementación generalizada del diésel de UBA. En el país los fabricantes cumplen con las normas EPA 2004 y EURO IV, cuando en Estados Unidos está vigente la EPA 2010 y en Europa la EURO VI que requieren tecnologías más sofisticadas.

11.- La NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, requiere de una actualización para el cumplimiento de lo que contiene, ya que en la fecha de su creación se pretendió que para septiembre de 2009 se utilizara diésel de 15 ppm para todo el país. Modificando esta norma y encaminándola a la producción de combustibles más limpios, la transición hacia el uso de diésel UBA y otros combustibles de mayor calidad puede generar en México grandes beneficios.

## Mesografía.

1. López, Alcántara, Rodríguez, José. (2005). *Desulfuración oxidativa de azufrados de diésel*. Proyecto terminal de Ingeniería Química, UAM I, México.
2. Rojas, Toriello, Ángel, Guillermo. (2013). *Análisis de opciones para la reducción de azufre en el diésel proveniente del crudo maya: desulfuración oxidativa*. Proyecto terminal para obtener el grado de: Licenciado en Ingeniería Química, UAM I, México.
3. Castellanos, Ortiz, Nancy. (2004). *Desulfuración de diésel por oxidación y extracción con solvente*. Trabajo de grado para optar al Título de Ingeniero Químico, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
4. Flores, Yesica. (2013). *Análisis de la composición química del diésel y del biodiesel, y aplicación de técnicas multivariantes para determinar su origen*. Proyecto de tesis para obtener el título de Química, UNAM, FQ, México.
5. SENER. (2013). *Prospectiva de petrolíferos 2013-2027*. México.
6. PEMEX REFINACIÓN. (2008). *Hoja de datos de seguridad Pemex-diésel UBA*. México.
7. Romanelli, Gustavo. (2007). *Oxidación Selectiva de Sulfuros a Sulfóxidos y Sulfonas utilizando un Nuevo Catalizador con Estructura tipo Keggin ( $H_5PMO_{11}Al_{0.5}V_{0.5}O_{40}$ )*. CINDECA, Universidad de la Plata, Argentina.
8. González, Omar. (2009). Estudio de catalizadores  $VO_x$ /Alumina en proceso de oxidesulfuración, efecto del agente oxidante. *Tesis para optar por el grado de: Maestro en Ingeniería*. UNAM, Facultad de Química, México.
9. González, Pérez, Ciro. (Jueves 8 de enero de 2015). *México importará petróleo de EU, que era su principal comprador*. La Jornada, México, p. 32.
10. Barajas, Manuel. (2006). *Alternativas tecnológicas para producir diésel de ultra bajo azufre en el Sistema Nacional de Refinerías*. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias de Administración, Planeación y Economía de los hidrocarburos. IPN, ESIA, México.
11. Cedeño, Mireles, Zanella. (2007). *Desulfuración oxidativa de organoazufrados con catalizadores de oro y plata soportados en óxido de titanio*. UAM I, Revista Mexicana de Ingeniería Química, vol. 6, pp. 147-156, México.
12. Marín, Martínez, de Luna, Murrieta, Florentino. (2010). *Estudio de factibilidad técnico-económica de un proceso de adsorción para remover compuestos de azufre presentes en diésel*. IMIQ, vol. 25, pp. 86-94, México.
13. CTS Embarq México. (2013). *Documento base para la elaboración de la "Estrategia de Transición para promover el uso de Tecnologías y Combustibles más Limpios" en el tema de ahorro de energía en transporte*. México.

14. García, Francisco. (24 de septiembre de 2013). *1er "Foro de eficiencia energética en el transporte" normalización*. CONUEE, México.
15. PEMEX REFINACIÓN. (2006). *Infraestructura de Plantas de Proceso, Sistema de Ductos y Terminales de Almacenamiento y Reparto 2006- 2012*. México.
16. Cedeño, Martínez, Gómez, Pedraza. (2005). *Desulfuración de organoazufrados presentes en diésel por oxidación y extracción. Parte I. Catalizadores de cobre soportados*. UAM I, Revista Mexicana de Ingeniería Química, vol. 4, pp. 241-252, México.
17. Dinero En Imagen. (31 de agosto de 2015). Importada 52% de la gasolina consumida. México. Recuperado de: dineroenimagen.com.
18. García, Mónica. (2014). *Simulación de la Planta Hidrodesulfuradora de Diésel de Minatitlán, Ver.* Tesis para obtener el título de Ingeniería Química, UNAM, FQ, México.
19. Ríos, Elizabeth. (2014). *Propuesta de mejora técnica a la sección de fraccionamiento de la planta hidrodesulfuradora de diésel de ultra bajo azufre de la refinería de Cadereyta*. Tesis para obtener el título de Ingeniería Química, UNAM, FQ, México.
20. Flores, Miguel. (2015). *Efecto de catalizadores bimetálicos Mo/W en la desulfuración oxidativa (ODS)*. Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico, UNAM, FQ, México.
21. NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. *Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental*.
22. ACEA, Alliance, EMA, JAMA. (September 2013) *Worldwide Fuel Charter*, Fifth Edition.
23. [www.pemex.com](http://www.pemex.com)
24. [www.conuee.gob.mx](http://www.conuee.gob.mx)
25. Hougen, Watson, Ragatz. (1982). *Principios de los procesos químicos*. Editorial Reverté S. A., Barcelona, España.
26. Rodríguez, Nicolás. (Noviembre de 2012). *Análisis de la reducción del azufre en el combustible diésel en el salvador, Guatemala, honduras y Nicaragua*. CEPAL, México.
27. INECC, PEMEX, SEMARNAT. (2006). *Estudio de evaluación socioeconómica del proyecto integral de calidad de combustibles*. México.
28. Juárez, Miguel Ángel. (2010). *Evaluación del impacto ambiental por la reducción de contaminantes por el uso de gasolinas y diesel de ultra bajo azufre (UBA) en el país*. UNAM, Facultad de Química, México.
29. Islas, Fernández, Inclán, Carolina. (2012). *Nota técnica sobre la evolución de las emisiones de bióxido de carbono y rendimiento de combustible de los vehículos ligeros nuevos en México 2008-2011*. INE, SEMARNAT, México.
30. [www.epa.gov](http://www.epa.gov)
31. [www.imp.mx](http://www.imp.mx)

32. [www.sie.energia.gob.mx](http://www.sie.energia.gob.mx)
33. [www.ref.pemex.com/octanaje/que.htm](http://www.ref.pemex.com/octanaje/que.htm)
34. García, Karol. (26 de febrero de 2014). *Pemex modernizará tecnología de refinerías*. El Economista, México.
35. [www.ngk.de](http://www.ngk.de)
36. National Geographic. (2015). *Causas del calentamiento global*. Recuperado en: <http://www.nationalgeographic.es/medio-ambiente/calentamiento-global/calentamiento-global-causas>.
37. Sanchez, Edmundo. (29 de mayo de 2012). *Importación de diésel se disparó en la última década*. El Economista, México.
38. Pera, Walsh, Blumberg, Katherine. (21 de mayo de 2003). *Gasolina y diésel de bajo azufre: la clave para disminuir las emisiones vehiculares*. ICCT, EUA, versión en español.
39. Bosque, Mauri. (2009). *Tendencias globales para el combustible diésel*. Seminario Ecombustible II, Petrobras, Paraguay.
40. Posada, Miller, Blumberg, Kate. (Mayo de 2014). *Actualización de la NOM-044. Información para la toma de decisiones*. ICCT, EUA.
41. Perdomo, Arteaga, Sanchez, Choren, Eduardo. (1991). *Caracterización de catalizadores de hidrot ratamiento del tipo CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante el uso de una reacción sonda*. Universidad del Zulia, Venezuela.
42. Gomez, Navarro, Cedeño. (2006). *Efecto del proceso de extracción sobre la desulfuración oxidativa de compuestos benzotiofénicos con catalizadores soportados de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. México, Revista Mexicana de Ingeniería Química, Vol. 5, pp. 301-310.
43. [www.inecc.gob.mx](http://www.inecc.gob.mx)
44. Historia del petróleo. Recuperado en: [www.bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/39/html/sec\\_7.html](http://www.bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/39/html/sec_7.html)
45. Rojas, Alma. (2009). *Desarrollo de una metodología para la recuperación de metales del catalizador gastado del proceso de hidrosulfuración (HDS) y disposición segura del soporte*. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ingeniería Química, FQ, UNAM, México.
46. PROFECO-CONUEE. (2014). *La huella del consumo*. Revista del consumidor, México, pp. 68-70.
47. El Financiero. (Agosto de 2014). *Advierten que PEMEX podría dejar producción de diésel a extranjeros*. Economía, Cd. de México.
48. [www.sener.gob.mx](http://www.sener.gob.mx)
49. [www.conuee.gob.mx](http://www.conuee.gob.mx)
50. Pérez, Carlos. (2010) *¿Cómo es el proceso de refinación del petróleo?* Artículo.org. Recuperado en: [www.articulo.org/articulo/23816/como\\_es\\_el\\_proceso\\_de\\_refinacio](http://www.articulo.org/articulo/23816/como_es_el_proceso_de_refinacio)

51. James, H., Gary. (1980). *Refino de petróleo: Tecnología y Economía*. Ed. Reverte, España.
52. Rosas, Martínez, Luna, Murrieta, Florentino. (2010). *Estudio de factibilidad técnico-económica de un proceso de adsorción para remover compuestos de azufre presentes en diésel*. IMIQ, Ciencia, México, pp. 86-94.
53. Palermo, Valeria. (2012). *Síntesis y caracterización de heteropoliácidos constituyendo materiales híbridos para su aplicación como catalizadores en la oxidación ecompatible de sulfuros*. Tesis doctoral, Universidad Nacional de la Plata, Argentina.
54. Ramírez, Jorge. (Abril de 2015). *Desarrollo de catalizadores para la obtención de combustibles limpios*. En L. Cedeño, Coloquio: Tendencias, retos y oportunidades de la catálisis en el siglo XXI, Facultad de Química, UNAM, México.
55. T21 MX. (11 de septiembre de 2014). *PEMEX proveerá diésel UBA en todo el país en 2017*. Revista T21, México.
56. Casas, Lucia. (19 de marzo de 2015). *Proceso de adsorción para producir diésel de ultra bajo azufre*. IMP, México.