



La remoción de azufre del diésel

Sin Contraseñas

I. Introducción

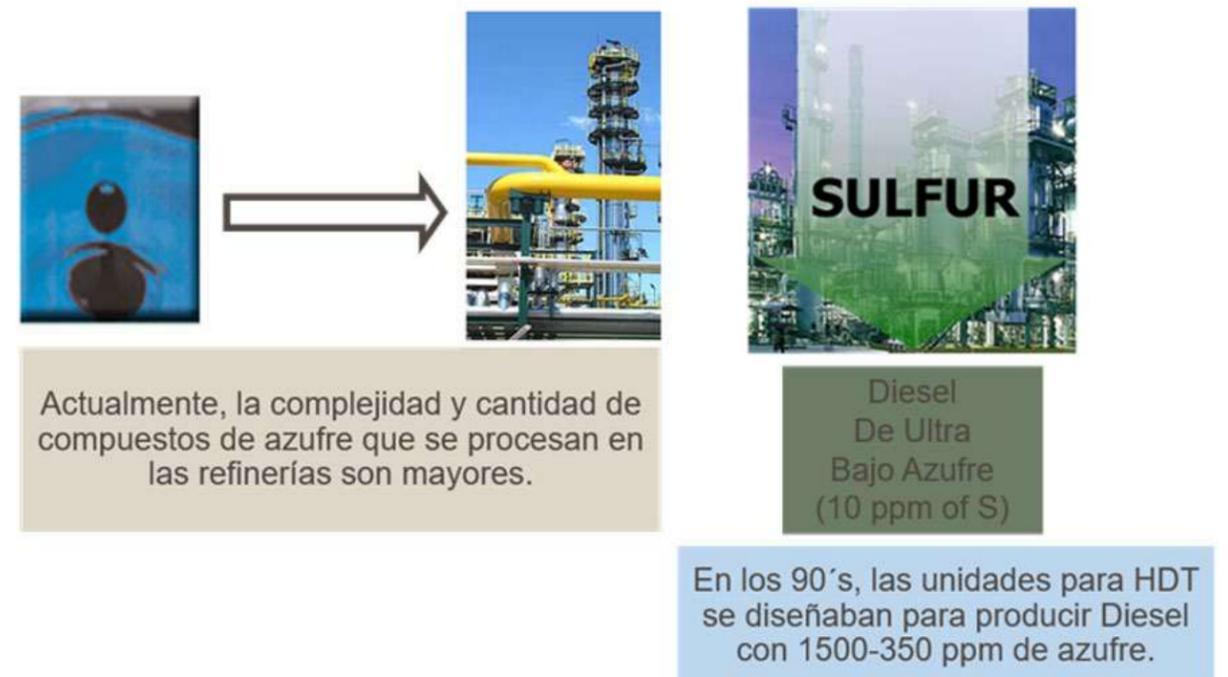
Desde la última década del siglo pasado, se han llevado a cabo estudios acerca del impacto que provocan en el medio ambiente los productos derivados del petróleo, específicamente las fracciones relacionadas con la refinación de crudos pesados y extrapesados. Los elevados contenidos de heteroátomos, como el azufre, nitrógeno, oxígeno y metales en forma de compuestos orgánicos (impurezas contaminantes), unidos a la alta viscosidad del petróleo pesado, hacen necesaria su mejora. Debido a estos motivos es preciso el uso de un conjunto de procesos desarrollados para llevar a cabo la refinación del petróleo, que han sido empleados para poder satisfacer las normativas medioambientales, las cuales aumentan la demanda de productos de refinación de alta calidad. Uno de los procesos que ha venido tomando mayor importancia dentro de los complejos industriales es el proceso de hidrodesulfuración (HDS), el cual consiste en disminuir el porcentaje de azufre que reside en el petróleo desde su formación en el subsuelo. Este heteroátomo se encuentra mezclado con otros compuestos químicos que dificultan su refinación, provocan desactivación y envenenamiento de los catalizadores (materiales utilizados para remover distintos tipos de heteroátomos median-

te el uso de reactores químicos), corrosión en los equipos y al llevarse a cabo la combustión en los vehículos automotores se convierten en gases contaminantes, como óxidos de nitrógeno y azufre (NOx, SOx) provocando enormes daños al medioambiente (Furimsky, 2003).

Sin embargo, esto se ha convertido en un gran reto, ya que en la actualidad los petróleos con alto contenido en azufre se utilizan más debido a que las reservas mundiales de petróleo ligero están disminuyendo, o incluso llegando a su agotamiento (De León et al., 2019) (figura 1). Además, una estimación de la Agencia de Protección Medioambiental (EPA) para instalar una nueva unidad HDS en un lugar de la refinería para obtener diésel de ultra bajo azufre de 15 ppm de S o menos, costaría el doble que para obtener gasóleo bajo en azufre (500 ppm de S) (Gatan et al., 2002; Ibrahim et al., 2017).

Dentro de los procesos para la refinación del petróleo, la catálisis juega un papel importante, debido a las características y propiedades de los catalizadores de i) incrementar la velocidad de reacción (actividad catalítica) y ii) favorecer el mayor rendimiento de determinada especie en un conjunto de productos (selectividad).

Figura 1. Repercusiones en la producción de diésel de ultra bajo azufre. La presente figura fue elaborada completamente por los autores; no fue obtenida de ningún lugar.



Escrito por
Juan Andrés Medina Cervantes *
 andres@ens.cnyn.unam.mx
María Carmen Maciel Arreola **
 mcmaciel@ens.cnyn.unam.mx

* Ingeniero químico con maestría en Ciencias en Ingeniería Física y doctorado en Ciencias en Ingeniería Química, ambos otorgados por la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Actualmente realiza un proyecto posdoctoral en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN-UNAM) en Ensenada, B. C. Sus investigaciones se centran en el desarrollo de nanomateriales con aplicaciones en catálisis para el mejoramiento de combustibles fósiles con menor impacto

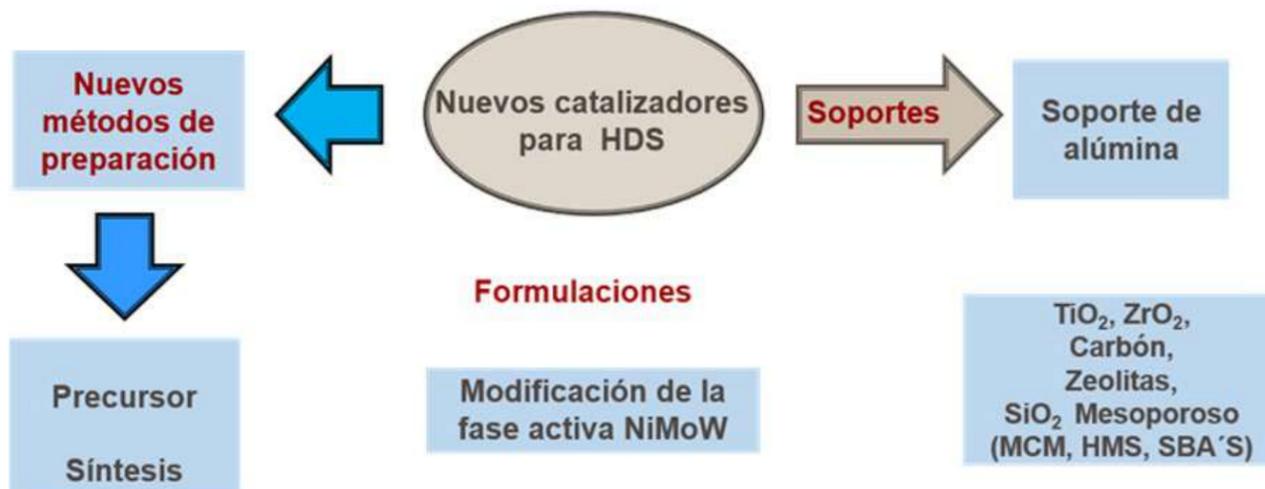
ambiental y mitigación de contaminación atmosférica, principalmente la remoción de azufre.

** Ingeniera Ambiental por la Universidad Tecnológica de la Construcción (UTEC-Morelia). Maestra en Ciencias en Ingeniería Ambiental, egresada de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Doctoranda en Ciencias en Ingeniería Química en la Facultad de Ingeniería Química en la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y actualmente realizando una estancia en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN-UNAM) en Ensenada, B. C. Su línea de investigación es la de catálisis ambiental, donde como parte del proyecto doctoral desarrolla nanozeolitas modificadas para catálisis y química ambiental.

Sin embargo, a pesar de los grandes adelantos en las modificaciones realizadas a los catalizadores convencionales (sulfuros de metales de transición, MoS₂), estos no son lo suficientemente activos y selectivos para enfrentar las futuras exigencias que se imponen a los combustibles en cuanto al contenido de aromáticos y de azufre (Nuevos Catalizadores para Eliminación Profunda de Azufre de Fracciones del Petróleo - Estructplan, s/f). Esta situación se atribuye a que actualmente en la industria los catalizadores utilizados solo cubren la quinta parte para cumplir con los estándares ambientales.

Por tal motivo, es indispensable mencionar la importancia en la selección de un catalizador adecuado para el proceso de HDS (Topsøe et al., 2005), el cual debe cumplir y reunir diversas características, como son actividad catalítica, selectividad, estabilidad térmica y mecánica, propiedades texturales. Este conjunto de características dará como resultado una mayor vida útil del catalizador y mayor obtención de productos libres de sustancias contaminantes (figura 2). Esto es de suma importancia, ya que los convertidores catalíticos que trabajan con diésel de bajo azufre reducen las emisiones de gases contaminantes, partículas suspendidas, óxidos de nitrógeno y promueven que la durabilidad del propio sistema sea mayor.

Figura 2. Repercusiones en la producción de diésel de ultra bajo azufre. La presente figura fue elaborada completamente por los autores; no fue obtenida de ningún lugar.



II. Características del petróleo

El petróleo crudo, y los combustibles fósiles en general, se formaron cuando grandes cantidades de organismos muertos enterrados bajo rocas sedimentarias se sometieron a un calor y una presión intensos. Se compone predominantemente de hidrocarburos que son deseables para necesidades energéticas (Saleh, 2016).

Se ha comprobado que no todos los componentes del petróleo crudo son hidrocarburos puros. Como se ha mencionado anteriormente, contiene ciertas impurezas como el azufre, nitrógeno, oxígeno y metales (tabla 1).

La eliminación del azufre mediante la HDS es, sin duda, uno de los pasos más importantes en el refinado del petróleo, ya que el azufre es el contaminante más abundante e impide los siguientes pasos de procesamiento por el envenenamiento del catalizador. Durante la HDS, los compuestos organoazufrados del petróleo líquido reaccionan con hidrógeno gaseoso (20-80 bar) para formar sulfuro de hidrógeno (H₂S) y productos desulfurados a ~350 °C, por ejemplo, como se muestra en la ecuación 1. A continuación, el H₂S generado puede convertirse en azufre elemental mediante el proceso Claus (Alfke et al., 2007; Editor, 2007).

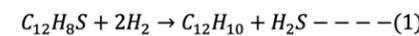


Tabla 1. Por ciento de elementos presentes en el petróleo crudo.

Elemento	% en peso	Hidrocarburo	% en peso	Rango (%)
Carbono	83 – 87	Alcanos (parafinas)	30	15 -60
Hidrógeno	10 – 14	Naftenos	49	30 – 60
Nitrógeno	0.1 – 2	Aromáticos	15	3 -30
Oxígeno	0.1 – 1.5	Asfálticos	6	Recordatorio
Azufre	0.5 – 6			
Metales	0 – 0.			

Figura 3. Repercusiones en la producción de diésel de ultra bajo azufre. La presente figura fue elaborada completamente por los autores; no fue obtenida de ningún lugar.



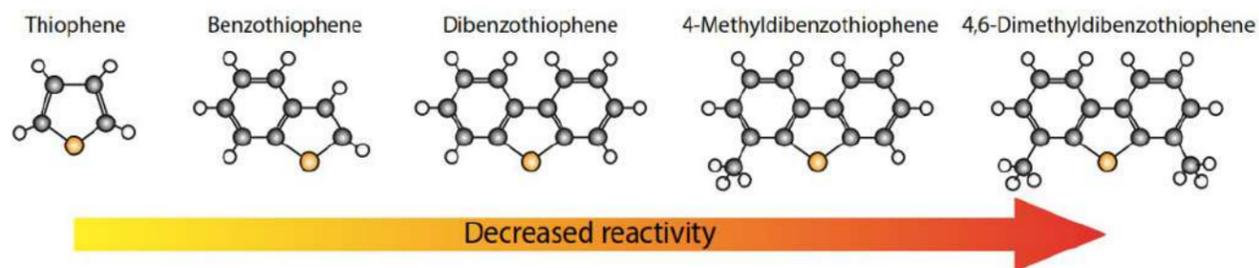


Figura 4. Repercusiones en la producción de diésel de ultra bajo azufre. La presente figura obtenida del trabajo (Haandel, 2016).

Bibliografía: Haandel, L. (2016). Alumina supported MoS₂-based hydrodesulfurization catalysts: structure and performance in relation to catalyst preparation and activation. <https://research.tue.nl/en/publications/alumina-supported-mos2-based-hydrodesulfurization-catalysts-struct>

Los principales compuestos organoazufrados del petróleo son los mercaptanos, los (poli)sulfuros y los tiofenos. Esta última clase es posiblemente la más difícil de desulfurar. La reactividad de los tiofenos frente a la HDS suele disminuir con el aumento de la aromaticidad y las restricciones estéricas, como se ilustra en la figura 4. Los tiofenos sustituidos son los más difíciles de desulfurar. Los dibenzotiofenos sustituidos son reconocidos como uno de los compuestos organoazufrados más difíciles de desulfurar y se propone que reaccionan en un mecanismo de reacción de múltiples pasos, que implica la hidrogenación de (uno de) los anillos aromáticos antes de la extrusión del azufre (Broderick & Gates, 1981; Yu et al., 2005).

Por otro lado, la hidrogenólisis del enlace C-S permite la rápida desulfuración del tiofeno. La reactividad de la HDS también se ve afectada por otras variables, como la inhibición por sustancias que contienen nitrógeno. Por ello, al diseñar las operaciones de HDS en la refinería se tienen en cuenta circunstancias locales, como la composición de la alimentación, el suministro de hidrógeno, el reactor y los criterios del producto. En 1980 Hydrodesulfurization of Methyl-Substituted Dibenzothiophenes Catalyzed by Co-Mo/Gamma-Al₂O₃ (s/f) describieron la reacción de HDS del DBT, tal como se describe en la figura 5.

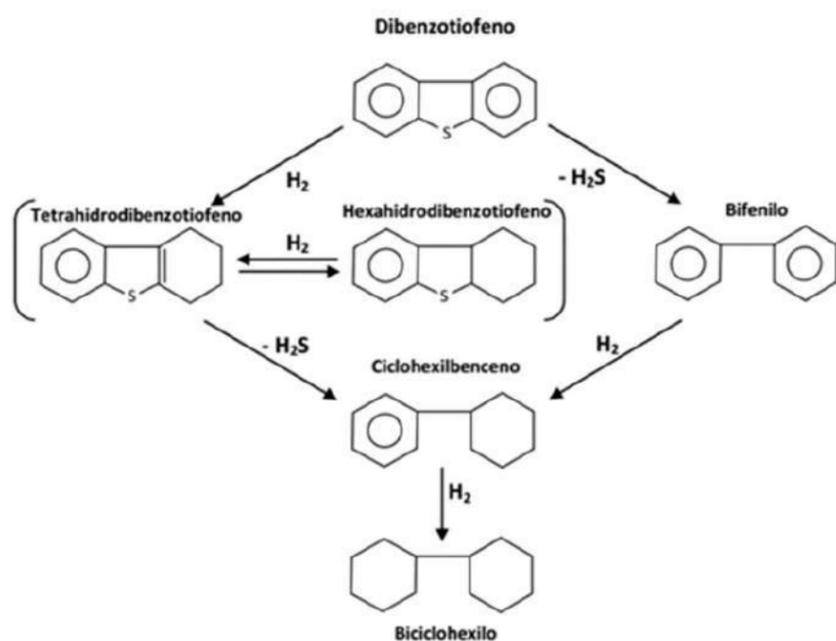


Figura 5. Repercusiones en la producción de diésel de ultra bajo azufre. La presente figura obtenida del trabajo Hydrodesulfurization of Methyl-Substituted Dibenzothiophenes Catalyzed by Co-Mo/Gamma-Al₂O₃, s/f).

Bibliografía: Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalyzed by Co-Mo/gamma-Al₂O₃, (s/f). [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(80\)90040-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90040-5)

En México, son producidos tres tipos de petróleo crudo: i) Maya (pesado), el cual constituye el 47 % del total de la producción, ii) Istmo (ligero), que contiene una baja concentración de azufre y constituye el 33 % de la producción, y iii) Olmeca (ligero), este constituye el 20 % restante de la producción.

tamiento de los efluentes a combustibles diésel y que presenten propiedades químicas, texturales, térmicas, mecánicas, catalíticas, así como altas selectividades hacia compuestos hidrogenados con resistencia a la inhibición y envenenamiento por azufre.

La finalidad de una refinería es convertir el petróleo crudo de relativamente bajo valor en productos refinados de alto valor añadido, de la manera más eficiente, rentable y ambientalmente inofensiva. Los procesos para la refinación del petróleo permiten la separación y clasificación de las mezclas de diferentes compuestos mediante la destilación del crudo en cortes según el punto de ebullición, obteniéndose productos de alto valor agregado, como son la gasolina, diésel, gas LP, combustible para la aviación, lubricantes, ceras, entre otros.

Debido a los problemas causados por el azufre en el medio ambiente y en el ser humano (irritación en los ojos, nariz, garganta, contaminación del aire, agua y suelo) las legislaciones ambientales han ejercido una presión constante en la industria del petróleo. En 1993, los Estados Unidos de Norteamérica iniciaron las restricciones sobre la calidad del diésel al disminuir el contenido de azufre. A partir de dicha fecha, iniciaron los proyectos de investigación para mejorar el desempeño de las unidades de hidrotreatment, donde los temas más importantes fueron acerca de la naturaleza de las moléculas azufradas, los modelos cinéticos, las condiciones de operación, desempeño y funcionalidad de los catalizadores.

El 29 de julio de 2005, el Comité Consultivo Nacional de Normalización de Medio Ambiente y Recursos Naturales aprobó el Proyecto PROY-NOM-086-SEMARNAT-SENER SCFI2005 "Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental", para que se publicara en el Diario Oficial de la Federación para consulta pública, la cual se aprobó y fue publicada en definitiva el 15 de diciembre de 2005, quedando finalmente como NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, misma que aplica en todo el territorio nacional y es de observancia obligatoria para los responsables de producir e importar los combustibles.

Debido a lo anteriormente descrito, en la actualidad los investigadores y científicos de la refinación del petróleo se dedican al estudio y búsqueda de nuevos sistemas catalíticos con alta actividad en la reacción de HDS, que se ocupe en el hidrotra-

Referencias

- Alíke, G., Irion, W. W. y Neuwirth, O. S. (2007). Oil Refining. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. https://doi.org/10.1002/14356007.A18_051.PUB2
- Broderick, D. H. y Gates, B. C. (1981). Hydrogenolysis and hydrogenation of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃: The reaction kinetics. *AIChE Journal*, 27(4), 663-673. <https://doi.org/10.1002/AIC.690270419>
- De León, J. N. D., Kumar, C. R., Antúnez-García, J. y Fuentes-Moyado, S. (2019). Recent Insights in Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts for the Production of Ultra Low Sulfur Diesel: A Short Review. *Catalysts* 2019, 9(1), 87. <https://doi.org/10.3390/CATAL9010087>
- Furimsky, E. (2003). Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing. *Applied Catalysis A: General*, 240(1-2), 1-28. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00428-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00428-3)
- Gatan, R., Barger, P. & Gembicki, V. (2002). Oxidative desulfurization: a new technology for ULSD.
- Haandel, L. (2016). Alumina supported MoS₂-based hydrodesulfurization catalysts: structure and performance in relation to catalyst preparation and activation. <https://research.tue.nl/en/publications/alumina-supported-mos2-based-hydrodesulfurization-catalysts-struct>
- Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalyzed by Co-Mo/gamma-Al₂O₃ (s/f). [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(80\)90040-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90040-5)
- Ibrahim, M. H., Hayyan, M., Hashim, M. A. y Hayyan, A. (2017). The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 1534-1549. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2016.11.194>
- Nuevos catalizadores para eliminación profunda de azufre de fracciones del petróleo - Estructurplan (s/f). Retrieved May 6, 2023. <https://estrucplan.com.ar/nuevos-catalizadores-para-eliminacion-profunda-de-azufre-de-fracciones-del-petroleo/>
- Saleh, T. A. (2016). Applying Nanotechnology to the Desulfurization Process in Petroleum Engineering. *Applying Nanotechnology to the Desulfurization Process in Petroleum Engineering*, 1, 378-389. <https://doi.org/10.4018/978-1-4666-9545-0>
- Topsøe, H., Hinnemann, B., Nørskov, J. K., Lauritsen, J. V., Besenbacher, F., Hansen, P. L., Hytøft, G., Egeberg, R. G. y Knudsen, K. G. (2005). The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*, 107-108, 12-22. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2005.07.165>
- Yu, G., Lu, S., Chen, H. y Zhu, Z. (2005). Diesel fuel desulfurization with hydrogen peroxide promoted by formic acid and catalyzed by activated carbon. *Carbon*, 43(11), 2285-2294. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2005.04.008>