

Análisis y relevancia de los procesos catalíticos para la remoción de azufre en los combustibles fósiles

Analysis and relevance of catalytic processes to sulfur removal from fossil fuels

Marco Antonio Álvarez-Amparán,*[†] Luis Cedeño-Caero**

ABSTRACT: Nowadays processes to remove pollutants such as sulfur (S) have become very important by the environmental regulations imposed. Therefore, the presence of S as natural component on the crude oil formation is commented in this work. The main reasons to remove S of the crude oil fractions were discussed. The refining process and conventional technology to remove S from the crude oil fractions were explained. Complementary or alternative technologies to remove S to reach international regulations were analyzed. Finally, future expectations about the use of fossil and non fossil fuels were discussed.

KEYWORDS: sulfur; fossil fuels, desulfurization of fuels, desulfurization technologies.

RESUMEN: Los procesos para remover el azufre (S) de combustibles fósiles han cobrado gran relevancia debido a las regulaciones gubernamentales en material ambiental a nivel mundial. En este trabajo, se analiza la presencia del S como elemento natural en el proceso de formación del petróleo. Se establecen los principales motivos por los cuales el S debe ser removido del petróleo. Se comenta el proceso de refinación del crudo de petróleo, así como una descripción del proceso convencional para desulfurar las fracciones de petróleo; se mencionan las tecnologías complementarias y/o alternativas para disminuir el contenido de S a niveles establecidos por las normas internacionales. Finalmente, se discute acerca de las expectativas a futuro en el uso de combustibles de origen fósil y no fósil.

PALABRAS CLAVE: azufre, combustibles fósiles, desulfuración de combustibles, tecnologías de desulfuración.

Introducción

El progreso y bienestar de la sociedad ha sido logrado en gran medida por el uso de productos derivados del petróleo. La mayoría de las actividades cotidianas no podrían ser realizadas con la misma facilidad sin el uso de los mismos. Por ejemplo, el uso de materiales poliméricos está implícito en la mayo-

Recibido: 14 de febrero de 2020.

Aceptado: 6 de mayo de 2020.

* Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ingeniería, Coordinación de Ingeniería Ambiental.

** Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química, UNICAT.

[†] Autor de correspondencia: MAlvarezAm@iingen.unam.mx



ría de las cosas que nos rodean: muebles, ropa, autos, plásticos, recipientes de comida, utensilios de cocina, teléfonos celulares, computadoras personales, por mencionar solo algunas. En este sentido, el petróleo ha servido por muchos años para satisfacer las demandas energéticas del mundo actual. Más de la mitad de las fracciones de petróleo producidas mundialmente son utilizadas para fines energéticos (International Energy Agency, IEA, 2019). Ya sea como combustibles para autos, camiones, maquinaria, aviones, barcos, entre otros, o como materia prima para proveer calefacción, electricidad o generar el funcionamiento de fuentes estacionarias. Sin embargo, el uso excesivo del petróleo como fuente de energía ha generado problemas importantes en materia de salud pública. El azufre contenido en el petróleo es uno de los elementos más contaminantes cuando es liberado a la atmósfera. La combustión de gasolina, diésel, turbosina, gasóleos, etc., libera el S en forma de óxidos (SO_x), los cuales son compuestos potencialmente peligrosos para los seres vivos. Algunos tipos de problemas respiratorios, malformaciones, mutaciones o cánceres han sido asociados con la presencia de los SO_x en la atmósfera (Lippmann *et al.*, 2020; Pan, 2011). El azufre también es un elemento indeseado en los procesos industriales y en el diseño de procesos y equipos más amigables con el medio ambiente. Debido a lo anterior, legislaciones a nivel mundial han establecido la reducción del contenido de S en los combustibles fósiles de ultra bajo contenido de S (UBA) con menos de 10 ppm (Babich *et al.*, 2003; Stanislaus *et al.*, 2010). El proceso catalítico de hidrodesulfuración (HDS) es el proceso convencional para remover el S de las fracciones de petróleo. No obstante, la actual tecnología de HDS difícilmente permite producir combustibles con ultra bajo o nulo contenido de S (Saleh, 2019). Con base en lo anterior, diversas tecnologías complementarias o alternativas han sido extensivamente estudiadas en la última década.

El propósito de este artículo de revisión es comentar y analizar las diferentes tecnologías para la desulfuración de fracciones de petróleo. Primeramente, se comentará de manera breve la presencia natural del S en el proceso evolutivo del petróleo. Se analizarán las razones por las cuales el S debe ser removido de las fracciones de petróleo y se comentará el proceso convencional de desulfuración. Se revisarán las tecnologías alternativas y/o complementarias para lograr el ultra bajo o nulo contenido de S en las fracciones de petróleo. Por último, se presenta un panorama acerca del futuro en el uso de combustibles fósiles y no fósiles.

¿De dónde proviene el azufre y por qué se encuentra en los combustibles fósiles?

La existencia y uso del petróleo se remonta a épocas milenarias; su historia y caracterización se han convertido en motivo de estudio durante los dos últimos siglos. El crudo de petróleo ha sido utilizado desde la prehistoria. El conocimiento de las características y propiedades del crudo de petróleo sub-

sisten como motivo de un sinfín de avances sociales y tecnológicos al paso del tiempo. Tal es el caso de las civilizaciones antiguas donde lo utilizaban para la cocción de alimentos, como combustible para encender fogatas o lámparas, como lubricante de piezas mecánicas y como fomento para curar diversos males. Fue utilizado para pegar ladrillos en la edificación de construcciones y como impermeabilizante para embarcaciones por los Incas en Perú, quienes lo llamaban Copé (Connan *et al.*, 1992; Beydoun, 2007). Con la implantación del método científico en la era moderna, durante las últimas décadas se han llevado a cabo diversos estudios sistemáticos y teorías acerca de la formación del petróleo y su evolución.

El completo análisis geológico y geoquímico concerniente a la formación del crudo de petróleo implica la sinergia de diversas disciplinas como la geología, la química, oceanografía, sedimentología, microbiología, mineralogía, petrología y otras. También abarca el estudio de las diversas interacciones orgánicas e inorgánicas entre agua, minerales, materiales orgánicos biogénicos y gases. Por lo tanto, los procesos químicos implicados en la formación del crudo de petróleo, en las diferentes etapas geológicas, pueden ser descritos o conceptualizados con bases científicas. En este sentido, es posible entender la distribución y abundancia de las distintas especies de S en el proceso de formación del crudo del petróleo (Bordenave, 1993).

Es ampliamente aceptado que la acumulación de materia orgánica sedimentada dio lugar a la formación de rocas generadoras, las cuales estaban conformadas por distintos tipos de materia orgánica, denominada kerógeno. El kerógeno, el material precursor para la formación del petróleo, carbón y gas natural, es una mezcla de macromoléculas complejas generadas por la condensación, polimerización o por entrecruzamiento de biopolímeros (proteínas, carbohidratos y lípidos) (Orr *et al.*, 1990).

Bajo ciertas condiciones de temperatura y presión, el kerógeno cambia su estructura química, lo cual genera hidrocarburos y bitúmenes inmaduros, conformados principalmente por hidrocarburos aromáticos policíclicos. El enterrado progresivo de las rocas generadoras, mediante los procesos de catagénesis y diagénesis, implica el incremento de la presión y temperatura y el movimiento de los hidrocarburos. En estas condiciones, el crudo atrapado en reservas, cambia sus propiedades y composición. Así entonces, las reservas profundas de crudo tendrán diferentes propiedades y características de las reservas superficiales, debido principalmente a que estas últimas pueden presentar pérdida de hidrocarburos por biodegradación y dilución del crudo con agua (Tissot *et al.*, 1984; Hunt *et al.* 1979).

El contenido de S total es determinado principalmente por el tipo de kerógeno de origen. El crudo formado inicialmente contiene la mayor cantidad de S. Su contenido disminuye con la evolución del mismo a causa de la dilución del crudo original con compuestos o crudos que no contienen S, así como las reacciones con biopolímeros y moléculas precursoras o reacciones de entrecruzamiento. Diversos autores sostienen que el S se insertó en su

forma elemental (S^0), como H_2S o como parte de los biopolímeros o moléculas precursoras. Algunas teorías sostienen que el H_2S es reducido a S^0 en el proceso evolutivo del crudo por la presencia de H_2O u oxígeno. Sin embargo, la reacción de H_2S con moléculas biogénicas funcionalizadas (macromoléculas de la materia orgánica) es la propuesta más razonable y aceptable para la formación de compuestos orgánicos de S.

Desde el punto de vista geoquímico, los crudos de petróleo son caracterizados como crudos con bajo o alto contenido de S (menor o mayor a 1%, respectivamente). La mayoría del S presente en los crudos de petróleo se encuentra enlazado al átomo de carbono, siendo los compuestos orgánicos de S (COA) de alto peso molecular, los que representan la mayor cantidad del S total. El azufre elemental y H_2S representan una menor parte del S total. Se ha determinado que existen cinco tipos principales de COA en los crudos: no tiofénico, tiofénico, benzotiofénico, dibenzotiofénico y S elemental. De acuerdo con la distribución de COA (entre otras características), los crudos de petróleo se han clasificado como inmaduros, alterados y maduros. Los crudos inmaduros tienen el mayor contenido de S total, el cual es de tipo tiofénico y cambia con mayor facilidad debido a su inestabilidad química. Los crudos maduros contienen la menor cantidad de COA, siendo estos altamente estables como son los dibenzotiofenos (DBTs) (Tissot *et al.*, 1984; Hunt *et al.* 1979; Orr *et al.*, 1990).

Una vez finalizado el proceso evolutivo particular de cada crudo a través de millones de años, este presenta las características conocidas por el ser humano actual, como son la densidad, olor, color, viscosidad, volatilidad, tensión superficial y composición química (83-87% de C y 11-14% de H, así como diversos heteroátomos). Los yacimientos de crudo de petróleo son localizados por medio de diversas tecnologías de exploración por las refinerías. Posteriormente, es extraído y transportado para ser sometido a diversos procesos de refinación. Una vez en la refinería, el crudo de petróleo es clasificado por su densidad (gravedad API) como crudo súperligero, ligero, mediano, pesado y extrapesado. Otra clasificación importante es por su contenido de S como amargo, semiamargo y dulce; con más de 1.5, de 0.5 a 1.5 y menor de 0.5% en peso, respectivamente (Fahim *et al.*, 2010).

La historia del proceso de refinación del crudo de petróleo tiene su origen hace casi dos siglos atrás, de manera casi paralela a la revolución industrial. La tabla 1 muestra un condensado de los principales procesos de refinación utilizados para la obtención de combustibles.

¿Por qué es importante remover el azufre de las fracciones de petróleo? Proceso de hidrodesulfuración (HDS) convencional, alcances y limitaciones

Después de obtener distintas fracciones líquidas con alto valor energético por medio de los procesos de refinación, se realiza el proceso de *blending* o mezclado de las fracciones con propiedades similares. Por ejemplo, las naftas

Tabla 1. Principales procesos de refinación para la producción de combustibles.

Tipo de proceso	Descripción
Destilación primaria o destilación atmosférica	El crudo de petróleo, después de pasar por un proceso de desalinización, es sometido a un proceso de destilación atmosférica, en el cual se obtienen productos primarios como es el gas LP, nafta (gasolinas), destilados intermedios (como turbosina y diésel) y un residuo primario, el cual no es posible separar por destilación atmosférica.
Destilación al vacío	Del residuo primario se separan otros productos como el gasóleo de vacío, fracciones de aceites lubricantes y un residuo de vacío.
Hidrotratamiento (HDT); HDS, HDN, HDA	Las fracciones obtenidas en la destilación (naftas, destilados intermedios, gasóleo), así como fracciones de otros procesos de refinación, son enviadas a HDT con H ₂ para remover heteroátomos de S (HDS) y N (HDN), así como para hidrogenar compuestos orgánicos. La finalidad es remover heteroátomos de S y N que contaminan los catalizadores utilizados en procesos subsecuentes, disminuir la corrosión de los equipos de proceso y para mejorar la calidad de las fracciones tratadas.
Reformación de naftas	Las naftas (gasolinas) son enviadas al proceso de reformado catalítico, que consiste en la deshidrogenación de naftenos a aromáticos, para aumentar octanaje del combustible generado.
Desintegración catalítica (FCC)	El gasóleo de vacío es enviado a un proceso de desintegración catalítica, mejor conocido como "craqueo catalítico fluido". Donde son craqueados para producir fracciones más ligeras como es el gas licuado y seco, gas ácido, gasolinas, aceite cíclico ligero y aceite decantado.
Producción de MTBE	Proceso importante para aumentar el octanaje en el pool de gasolinas, a partir de metano y butileno.
Alquilación	El objetivo es producir gasolina de alto octanaje y con baja presión de vapor a partir de gas licuado, por medio de la alquilación de isobutano, butileno y propileno.
Hidrocraqueo (H-Oil)	El proceso combina el craqueo de fracciones pesadas (gasóleos, destilados ligeros y pesados) con la hidrogenación de las fracciones craqueadas. Por medio de este proceso es posible la producción de turbosina, diésel y gasolina.
Reducción de viscosidad de fracciones pesadas (visbreaking)	El proceso <i>visbreaking</i> es realizado para disminuir la viscosidad de los residuos de vacío. En este proceso se obtiene gasolina, destilados (diésel y turbosina) y residuos para la producción de combustóleo.
Coquización	Consiste en la conversión de fondos de vacío, para la obtención de naftas, destilados, gasóleos y coque de petróleo.
Isomerización	Consiste en la isomerización de butano para producir naftas con alto número de octano.
Desaromatización y desparafinación de lubricantes	Para remover los compuestos aromáticos y parafinas de alta temperatura en aceites lubricantes, por medio de procesos de extracción con disolventes orgánicos.

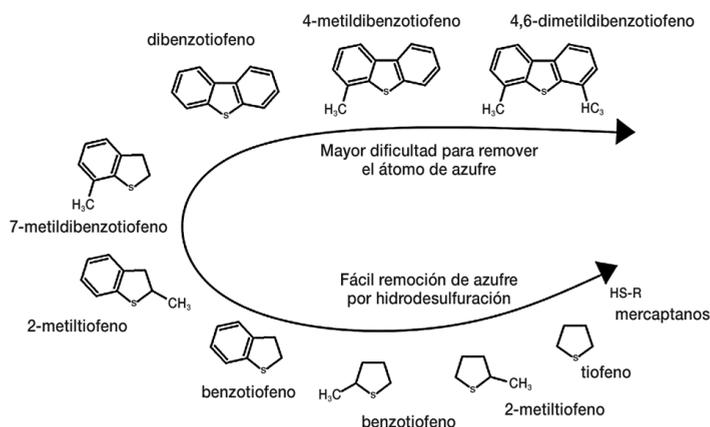
Fuente: Elaboración de los autores con base en Raseev *et al.* (2003), Fahim *et al.* (2010) y Meyers (1996).

ligeras obtenidas del craqueo catalítico, coquización y *visbreaking*, son combinadas en el *pool* de gasolinas. Para aumentar el número de octano de las gasolinas se realizan procesos de isomerización y alquilación. Adicionalmente, el MTBE es agregado al *pool* de gasolinas para mejorar el número de octano. De forma similar, el *pool* de diésel se obtiene por medio de la mezcla de naftas pesadas y parte de los gasóleos ligeros y/o pesados, las especificaciones comerciales se alcanzan por medio de procesos posteriores al *pool* de diésel.

El uso de combustibles fósiles para el abastecimiento de energía de fuentes móviles y no móviles, implicará un aumento considerable de contaminación ambiental. Según datos de la International Energy Agency (2019), la demanda mundial de combustibles de origen fósil se incrementará más del 15% (más de 106 millones de barriles por día para el 2040) respecto al actual consumo (~92 millones de barriles por día). La futura demanda de combustibles requerirá mejores y más unidades de refinación para satisfacer la demanda energética; lo cual contribuirá a mayores problemas de contaminación ambiental.

El azufre es uno de los principales contaminantes generados durante la combustión incompleta de los combustibles fósiles, principalmente en forma de óxidos (SO_x). La figura 1 muestra los COA más representativos, contenidos en las fracciones de petróleo que son comúnmente utilizadas como combustibles para fuentes móviles y no móviles. Los COA del tipo mercaptanos usualmente son encontrados en el gas y naftas ligeras provenientes de la destilación atmosférica. Los compuestos de tipo tiofeno, alquil-tiofeno, benzotiofenos, alquil-benzotiofeno y dibenzotiofeno se encuentran presentes en la gasolina. Compuestos de tipo dibenzotiofeno (DBT) y alquil-DBT son encontrados en fracciones de petróleo más pesadas como la turbosina (*jet fuel*) o diésel.

Figura 1. Compuestos orgánicos de azufre (COA), más representativos, contenidos en las fracciones de petróleo utilizadas como combustibles



Fuente: Elaboración de los autores.

La hidrodesulfuración (HDS) remueve la mayor cantidad de los COA contenidos en las fracciones de petróleo. En la HDS, las fracciones de petróleo son tratadas a alta presión de H_2 (2 - 10 MPa) y alta temperatura (300 - 400 °C), utilizando principalmente catalizadores a base de sulfuros de Mo, promovidos por Ni o Co y soportados en alúmina (Al_2O_3). El átomo de S es removido de los COA por medio de la hidrogenación de la parte aromática y por la ruptura directa del enlace C-S (hidrogenólisis). El H_2S generado debe ser retirado del reactor de HDS, porque es adsorbido sobre los sitios activos del catalizador y disminuye su actividad catalítica (Saleh, 2020; Song, 2003).

En el proceso de HDS, se remueven fácilmente mercaptanos, tiofenos y sulfuros. Los COA del tipo benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados alquilo-sustituídos son más difíciles de remover (compuestos refractarios o recalcitrantes). Ha sido ampliamente reportado que la eficiencia del proceso de HDS depende del tipo de fracción a tratar, es decir, del tipo de COA contenido (Srivastava *et al.*, 2012; Barbosa *et al.*, 2014).

Los COA que presentan mayor dificultad para la remoción del átomo de S (figura 1) son menos reactivos en la HDS. Es decir, la reactividad de los COA del tipo DBTs es menor, en comparación con tiofeno y BT. Esta tendencia en la reactividad es debida al impedimento estérico en la cercanía del átomo de S. Las moléculas de mayor tamaño y con mayor número de grupos alquilo-sustituídos son más difíciles de adsorber en la superficie catalítica. Adicionalmente, estas moléculas interactúan débilmente con el átomo de hidrógeno debido a su mayor volumen; lo cual dificulta la remoción de S en este tipo de compuestos (Saleh, 2020; Sikarwar *et al.*, 2018).

Las fracciones ligeras (bajo contenido de S) provenientes, por caso, de la torre de destilación primaria, contienen alrededor de 1000 ppm de S y las fracciones pesadas (alto contenido de S) derivadas, por ejemplo, de la desintegración catalítica o coquización contienen alrededor de 3000 ppm de S. Después del proceso convencional de HDS, el contenido de S promedio de las fracciones ligeras es aproximadamente de 150-300 ppm y las fracciones pesadas contienen más de 500 ppm de S. Tomando en cuenta las remociones promedio de S, comentadas anteriormente, la eficiencia del proceso HDS es aproximadamente del 90% (Stanislaus *et al.*, 2010).

En las últimas décadas, la cantidad de S en los combustibles de origen fósil ha sido regulada para evitar la liberación de compuestos nocivos al medio ambiente. A nivel industrial, la remoción de S se debe realizar para evitar el envenenamiento de los catalizadores de proceso y evitar la corrosión de equipos de refinación. Adicionalmente, el desarrollo de nuevas tecnologías requiere contenidos de ultra bajo o nulo contenido de S para los futuros motores de gasolina y diésel (Organisation Internationale des Constructeurs d'Automobiles [OICA], 2020) y en el ámbito de las energías renovables (Sadegh-Vaziri *et al.*, 2019).

La Organización Mundial de la Salud (OMS) comparó la contaminación en 795 ciudades de 67 países, para ello analizó los niveles de partículas (PM_{10} y $PM_{2.5}$) durante cinco años de 2008 a 2013. Estas partículas contienen sul-

fatos, nitratos y carbón, que entran a los pulmones y el sistema cardiovascular envenenándolos y causando graves riesgos para la salud. Estos estudios presentan nueve ciudades mexicanas entre las urbes con más contaminación. La Ciudad de México no es la ciudad más contaminada del país, Monterrey (Nuevo León) es la urbe con más contaminación, según el estudio Global Urban Ambient Air Pollution Database, realizado por la OMS. La medición señala que la capital regia registró 36 $PM_{2.5}$; le sigue Toluca con 33; Salamanca con 28, León con 27 y la quinta ciudad más contaminada del país es Irapuato con 26 PM. En el sexto lugar está Silao con 24 $PM_{2.5}$; Puebla y la Ciudad de México comparten el séptimo lugar con 20 y el último lugar fue Guadalajara con 19 $PM_{2.5}$. Según la OMS, los niveles de contaminación aumentaron 8% en algunas regiones del mundo, sobre todo en aquellas de bajo ingreso. Lo cual muestra la gravedad que representa las emanaciones hoy en día.

La remoción de los COA es crucial para satisfacer las regulaciones ambientales actuales, las cuales han sido impuestas en la mayoría de los países industrializados. Podemos citar como modelos la norma europea EURO VI, la Clean Air Acta en Estados Unidos (EPA) y la norma NOM-016-CRE-2016 en México, donde, en general, se establece un límite máximo de 10 ppm de S en los combustibles de origen fósil.

De acuerdo con los datos de la International Energy Agency (2019), la mayor parte de las reservas de crudo de petróleo probadas a nivel mundial son crudos pesados. Es decir, las reservas encontradas tienen baja gravedad API y un alto contenido de S (> 5000 ppm). Con base en los pronósticos de creciente incremento en materia de combustibles, la complejidad de refinación de los crudos se incrementará y la generación de contaminación ambiental por emisiones de S será muy alta.

Al igual que en el caso de México, varios países se enfrentan al problema de producir combustibles con ultra bajo contenido de S (UBA, con menos de 10 ppm de S) sin tener la infraestructura adecuada, por lo que deberán importar combustibles de mayor calidad o hacer frente a los altos costos de inversión para nuevos catalizadores o reactores de HDS.

Para lograr contenidos de UBA, la HDS debe realizarse con una eficiencia del 99.99 %. El reto para las refinerías actuales será llevar a cabo la reacción de HDS a temperaturas mayores de 300 °C y presiones mayores de 10 MPa en los reactores de HDS convencionales. En este sentido, han surgido diferentes propuestas como: 1) el uso de reactores de HDS con menor velocidad espacial (LSHV) o reactores convencionales hasta 7 veces más grandes; 2) realizar el proceso HDS en multietapas; 3) retirar el H_2S del reactor de HDS para evitar el envenenamiento del catalizador; 4) la implementación de mejoras internas dentro del reactor, para favorecer los procesos difusionales, y, 5) el uso de catalizadores avanzados de última generación para el proceso de HDS (Saleh, 2020 y 2019).

En lo que respecta a las modificaciones en el proceso convencional de HDS para hacerlo más efectivo y que se alcance el UBA, la formulación de ca-

talizadores avanzados representa una de las más interesantes propuestas. Los catalizadores avanzados para el proceso de HDS han sido desarrollados en diversas directrices (Stanislaus *et al.*, 2010): 1) mejorar la hidrogenación del anillo aromático de los COA para así permitir la remoción del heteroátomo de S con mayor facilidad; 2) aumentar la acidez superficial del catalizador para isomerizar los grupos alquilo y acceder más fácilmente al átomo de S; 3) aumentar la resistencia a inhibidores (H_2S y compuestos nitrogenados); 4) incrementar la cantidad de metal activo (Mo y/o W) y de sus promotores (Co o Ni); 5) modificar el método de preparación de los catalizadores agregando aditivos con distintas funciones como P, B, F; 6) la incorporación de metales nobles como Pt, Pd, Ru, y, 7) el uso de soportes con alta área superficial y estructura de tipo jerárquica, como lo es la MCM-41, C en distintas formas (grafito, carbón activado, grafeno), TiO_2 , $TiO_2-Al_2O_3$; por mencionar algunas.

Compañías como Akzo Nobel y Exxon sintetizaron catalizadores a base de Al_2O_3 con alta área superficial (KF 756), porosidad (KF 757) y una alta dispersión metálica. También formularon catalizadores con una mayor cantidad de sitios activos tipo II (STARS), los cuales han mostrado una alta adsorción del heteroátomo de S. Akzo Nobel, Exxon y Nippon Ketjen desarrollaron catalizadores de tipo másico (NEBULA) que no requieren soportes porosos y que son muy activos para la remoción de S de los COA recalcitrantes. Los catalizadores avanzados de HDS han mostrado ser de 2 a 16 veces más activos que los catalizadores convencionales a base de CoMo o NiMo (Babich *et al.*, 2003; Song, 2003). UOP projects, Chevron y EMRE desarrollaron el proceso de desulfuración en varias etapas para lograr la desulfuración profunda; con este proceso se obtuvo una corriente tratada con un contenido de 5 ppm de S al final del último reactor. El proceso en varias etapas consiste en utilizar diferentes tipos de catalizadores en los reactores o en ciertas zonas de los reactores, para así eficientizar el uso de catalizadores avanzados en el proceso. La mayor severidad de las condiciones de proceso en la HDS en una o varias etapas de operación, puede implicar en algunos casos la disminución de características comerciales estipuladas, como es el contenido de oxígeno, presión de vapor, contenido de benceno, contenido total de aromáticos polinucleares, así como la temperatura final de destilación. Por lo tanto, se requiere mayor investigación en torno a este tipo de tecnologías (Stanislaus *et al.*, 2010).

Es en este sentido, que la investigación de tecnologías alternativas o complementarias para la producción de combustibles con UBA o nulo contenido de S ha sido extensivamente desarrollada en las últimas décadas. Las tecnologías alternativas o complementarias surgen debido a la necesidad de: 1) reducir el capital de inversión para la obtención de combustibles con UBA, y, 2) facilitar la remoción de los COA, como son los DBTs alquil-sustituídos, principalmente en las posiciones 4 y 6. Algunas de estas tecnologías pretenden complementar al proceso de HDS para alcanzar el nivel de UBA o nulo contenido de S, otras en cambio pretenden sustituir el proceso de HDS.

Tecnologías y procesos alternativos para la desulfuración profunda

De acuerdo con Srivastava (2012), Stanislaus *et al.* (2010) y Sikarwar *et al.* (2018), seis tecnologías fisicoquímicas de separación pueden ser consideradas como alternativas o complementarias para lograr el UBA. A continuación, se describirán brevemente cada una de ellas.

Biodesulfuración

La biodesulfuración (BDS) es una tecnología en la cual el S es removido de las fracciones de petróleo por medio de bacterias que metabolizan el S, el cual es necesario para mantener la estructura de algunas coenzimas, aminoácidos y proteínas. Las bacterias son capaces de satisfacer su requerimiento de S de diferentes fuentes, como compuestos del tipo DBT y sus alquilderivados (DBTs), reduciendo el contenido de S de la fracción tratada. El azufre es removido por medio de la ruptura de los enlaces C-C (degradación destructiva) o por medio de la ruptura de los enlaces C-S (desulfuración directa). Los COA pueden ser removidos selectivamente por distintas cepas de microorganismos. Se ha desarrollado una extensiva investigación para cultivar microorganismos con amplio espectro de desulfuración y en distintos ambientes orgánicos. Energy BioSystems Corporation implementó la BDS de manera comercial para el tratamiento de diésel; los surfactantes generados se utilizaron como producto de valor agregado (farmacéuticos). Una complejidad de la BDS es mantener vivos a los microorganismos a altas temperaturas y distintos valores de pH, además del alto costo del proceso (Lateef *et al.*, 2019; Saleh, 2019).

Destilación reactiva de la fracción a desulfurar

La destilación reactiva es una tecnología que conjunta la desulfuración y la separación de productos en un mismo equipo. Se propone utilizar los catalizadores convencionales de la HDS o catalizadores avanzados. La eficiencia en la remoción de los COA se puede incrementar debido a la separación simultánea de los productos de reacción. Otro aspecto importante es que la vida del catalizador se prolongaría debido a la disipación del calor en el sistema de reacción. El reactor de destilación reactiva puede tener más de una alimentación; por lo tanto, las fracciones ligera y pesada pueden ser tratadas de manera independiente en camas catalíticas adecuadas para remover los COA particulares de cada fracción. Para mejorar la eficiencia del proceso las fracciones a tratar pueden ser alimentadas en cocorriente o contracorriente (Cárdenas-Guerra *et al.*, 2010; Guo *et al.*, 2012).

Adsorción de compuestos organoazufrados (COA)

La remoción de COA por la tecnología de adsorción consiste en su remoción utilizando un adsorbente sólido. De tal modo, la eficiencia en la remoción depende de la capacidad de adsorción del adsorbente, la selectividad hacia

los COA, la estabilidad del sólido y su regenerabilidad. La adsorción puede ser física o química. En la adsorción física, los COA son adsorbidos en el sólido, posteriormente, estos son retirados del adsorbente, y, en una fase final, el sólido se regenera para recuperar su capacidad de adsorción. En la adsorción reactiva se utiliza una corriente de H_2 , los COA interactúan con el adsorbente sólido y los COA son adsorbidos en la superficie del sólido en forma de sulfuros. Al separar los COA del sólido, el S se libera en forma de H_2S , S elemental o SO_x , mientras que los hidrocarburos permanecen sin cambios estructurales. Phillips Petroleum Co. reportó remover el 98% de S, por medio del proceso de adsorción reactiva S Zorb, de una corriente alimentada con 1100 ppm de S. La calidad del combustible no disminuyó a pesar de las condiciones severas (340 °C - 410 °C y 0.2 - 2 MPa) de operación. El SARS es un proceso de adsorción selectiva que utiliza complejos organometálicos a base de metales de transición, soportados en materiales porosos como: zeolitas, óxidos metálicos y carbón activado. En este proceso, los COA son adsorbidos a presión y temperatura ambiente. Se desulfuró una corriente de gasolina comercial con un contenido inicial de 210 ppm de S, por medio del proceso PSU-SARS de adsorción selectiva, logrando contenidos menores de 10 ppm de S. Se ha propuesto el uso de la tecnología SARS antes del proceso convencional de HDS. De tal manera que los COA más refractarios pueden ser removidos selectivamente en el adsorbente sólido y, posteriormente, los compuestos de S menos refractarios pueden ser fácilmente removidos por HDS en reactores convencionales (Leea *et al.*, 2019; Sikarwar *et al.*, 2018). La figura 2a muestra un esquema representativo del proceso de desulfuración por adsorción.

Extracción líquido-líquido con disolventes

Los COA pueden ser removidos por medio de extracción física, utilizando principalmente disolventes orgánicos. La tecnología se basa en la diferencia de polaridad entre los COA y el disolvente de extracción. Se ha reportado la remoción de 50 a 90% de COA en corrientes tratadas utilizando disolventes polares como alcohol, acetona, polietilenglicol y disolventes con nitrógeno. También se han utilizado acetonitrilo, dimetil sulfóxido y tetrametil sulfona como disolventes de extracción. La mayor remoción de COA se alcanza con varios ciclos de extracción. El proceso de extracción se realiza en segundos o minutos dependiendo del disolvente utilizado. La regeneración del disolvente se realiza por medio de un proceso de destilación para remover los COA y reutilizar el disolvente en otros ciclos. El uso de líquidos iónicos (LI) también ha sido reportado para la extracción líquido-líquido de los COA, debido a que la fuerza iónica de los LI puede ser modificada por medio de la inserción de grupos catiónicos o aniónicos. Se ha propuesto que para la obtención de una corriente con UBA, se realice primero la extracción física con disolventes orgánicos o polares y posteriormente la remoción de los COA más refractarios con LI (Chandran *et al.*, 2019; Królikowski, 2019).

Alquilación de COA

La alquilación es una tecnología que se enfoca principalmente en la remoción de COA de destilados ligeros (gasolinas) por medio de la incorporación de grupos funcionales a los COA recalcitrantes. La alquilación de los COA aumenta el punto de ebullición de los mismos. Los compuestos alquilados pueden ser separados de la fracción tratada por medio de destilación. British Petroleum comercializó el proceso *olefinic alkilation of thiophenic sulfur* (OATS), para remover el S de las corrientes de gasolinas de FCC por medio de la adición de olefinas a los COA. Se utilizan catalizadores ácidos como BF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 o SbCl_5 soportado en sílice, alúmina o sílice-alúmina. Los COA alquilados aumentan significativamente su temperatura de ebullición respecto a los COA sin alquilar. Por ejemplo, la temperatura de ebullición para el tiofeno es de $\sim 85^\circ\text{C}$, y para 3-hexiltiofeno y 2-octiltiofeno es de 221 y 259°C , respectivamente. La corriente tratada se envía a una columna de destilación donde se obtiene una corriente libre de S en el destilado y una corriente con alto contenido de S en los fondos. Por medio de tecnología OATS se logró remover el 95.5% de S de una corriente con un contenido inicial de 2330 ppm de S, obteniéndose una corriente con UBA (< 10 ppm). La calidad del combustible se mantuvo después del tratamiento con el proceso OATS. Se propone combinar el proceso OATS con la tecnología de HDS; y se sugiere utilizar la tecnología OATS, seguida de destilación y posteriormente la HDS convencional para remover los COA que permanecen en la corriente tratada (Guo *et al.*, 2011 y 2012).

Desulfuración oxidativa (ODS)

La desulfuración oxidativa es una tecnología que permite la remoción de los COA, principalmente en destilados intermedios, por medio de la oxidación a sus correspondientes sulfonas, utilizando un catalizador y un agente oxidante (peróxidos orgánicos o H_2O_2). Las sulfonas son compuestos más polares que sus respectivos COA, lo cual permite la separación de estos por medio de un proceso de adsorción, destilación o extracción. La ODS es propuesta como un tratamiento complementario al proceso de HDS convencional. De esta manera se remueven los COA más recalcitrantes en la ODS, como son los DBTs y sus alquilderivados (4-MDBT y 4,6-DMDBT). Con la ODS se pueden alcanzar niveles de UBA (< 10 ppm) a temperaturas menores de 100°C y presión ambiente. Se han reportado sistemas de oxidación-extracción (OE) y de extracción-oxidación (EO) dependiendo del orden de las etapas del proceso. En los sistemas OE, los DBTs son oxidados dentro de la corriente a tratar y, posteriormente, las sulfonas generadas son extraídas de la fase tratada, dejando la corriente sin DBTs recalcitrantes. En los procesos de EO, los DBTs son primero removidos con un disolvente de extracción y más adelante son oxidados en la fase del disolvente. Mejor que estos procesos (EO u OE), es realizar la extracción y reacción de oxidación simultáneamente, cuando se utiliza un disolvente de extracción en el mismo equipo de reacción. En un

solo equipo de proceso se logran mayores eficiencias en la remoción de DBTs y se pueden minimizar los costos de operación (Hossain *et al.*, 2019).

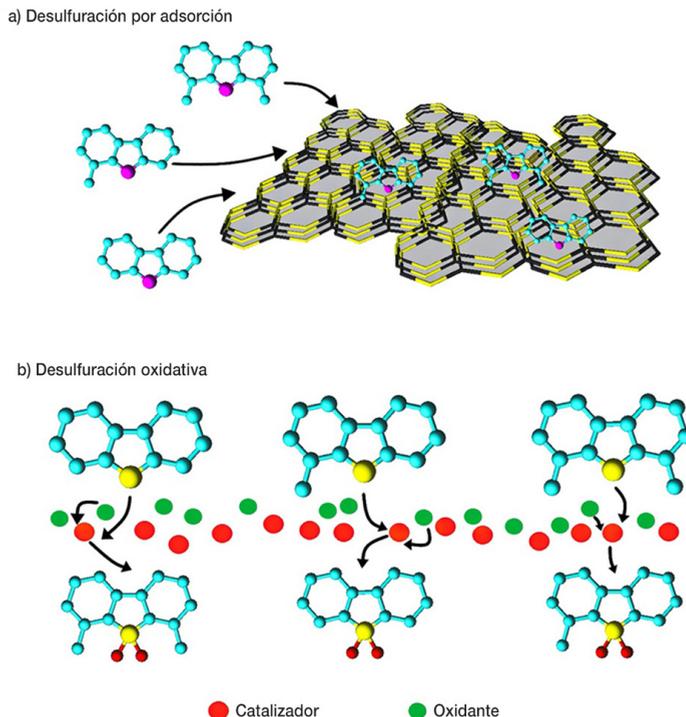
El proceso de ODS puede ser homogéneo o heterogéneo, dependiendo de la fase del catalizador. Los catalizadores utilizados en la ODS homogénea usualmente son ácidos orgánicos como el ácido fosfórico, ácido acético, ácido fórmico, ácidos carboxílicos, polioxometalatos, etc. La reactividad de los DBTs está en función de la densidad electrónica de las especies de S; la mayor reactividad se presenta con las especies que tienen altos valores de densidad electrónica sobre el heteroátomo de S. De manera general, el oxidante utilizado activa el ácido, formando un perácido, el cual es una especie altamente oxidante. Después, por medio de la adición electrofílica del átomo de S al perácido formado, se forma la especie sulfóxido. Consecutivamente, la sulfona es generada por medio de la adición electrofílica del átomo de S del sulfóxido a una molécula de perácido. La rapidez de formación del sulfóxido y la sulfona dependen de la fuerza del perácido formado y la densidad electrónica de las especies de S.

La ODS en procesos heterogéneos requiere de catalizadores sólidos para llevar a cabo la oxidación de los DBTs. Los óxidos de metales de transición con alto estado de oxidación y acidez de Lewis son utilizados como fase activa, como W (VI), Mo (VI) o V(V) soportados en alúmina, titanía, silicatos, zeolitas, entre otros. La reactividad de los DBTs en sistemas heterogéneos es independiente de la densidad electrónica alrededor del átomo de S y es función del impedimento estérico. El mecanismo de reacción en sistemas heterogéneos sugiere que la molécula de oxidante (grupo peróxido) activa el metal de transición para formar un peroxocomplejo o peroxometal, en la superficie catalítica. Posteriormente, un ataque nucleofílico del COA (adsorbido en la superficie catalítica) al peroxocomplejo formado, da lugar a la formación del sulfóxido; la formación de la sulfona se da de manera consecutiva por el ataque nucleofílico del S en el sulfóxido a una especie de peroxocomplejo. También se ha realizado la ODS en procesos de tipo electroquímico, seguido de un proceso de extracción de las sulfonas; por medio de energía ultrasónica y por medio de sistemas en emulsión (Rajendran *et al.*, 2020). La figura 2b muestra un esquema representativo del proceso de desulfuración oxidativa.

La tecnología ODS ha sido ampliamente estudiada debido a su potencial para lograr UBA o nulo contenido de S en las fracciones tratadas y a su bajo costo de inversión. En este sentido, diversos procesos de ODS han sido comercializados por varias compañías, a continuación se comentarán los más importantes (Stanislaus *et al.*, 2010).

Sulpho process utiliza la tecnología de *sonocracking*, donde la energía de ultrasonido es aplicada a una corriente de agua y combustible, produciendo la cavitación a las burbujas formadas de tamaño nanométrico. Al expandirse y reventarse las burbujas se genera un exceso de calor y presión. El H_2O_2 y el catalizador (solubles en la fase acuosa de las burbujas) permiten la reacción de oxidación en milisegundos. El tiempo de residencia en el reactor es menor

Figura 2. Esquemas representativos de los procesos de: a) desulfuración por adsorción, y, b) desulfuración oxidativa.



Fuente: Elaboración de los autores.

a 1 minuto. Las sulfonas generadas son extraídas a la fase acuosa por polaridad. La refinería italiana IPLOM Petroleum trató 350 barriles por día de diésel ligero por tecnología ultrasónica obteniendo un contenido final de 10 ppm de S.

Lyondell Chemical Process utiliza tertbutil hidroperóxido (TBHP) como agente oxidante y un catalizador propiedad de Lyondell, en un reactor de cama fija a 90 °C y presión de 0.7 MPa. La reacción de oxidación se produce en menos de 10 minutos. La remoción de sulfonas se realiza con un disolvente de extracción, el cual se recupera por medio de destilación y se recircula al proceso. Se desulfuró una corriente con 350–500 ppm de S y se procesaron 30,000 barriles por día (BPD). En el proceso se obtienen de 50 a 100 BPD de sulfonas, las cuales pueden ser enviadas para coquización o a algún bioproceso; adicionalmente, el alcohol tertbutílico (producto de la descomposición de TBHP) puede ser utilizado para producir MTBE. Con esta tecnología se obtienen menos de 10 ppm de S en la corriente final.

El proceso ENI-UOP utiliza peróxidos orgánicos como oxidantes o se puede generar el oxidante por oxidación directa de hidrocarburos con el aire.

En el proceso se alimenta una corriente de combustible con aire, se mezcla con el oxidante generado o adicionado y la reacción de oxidación se lleva a cabo en un reactor a menos de 100 °C y 0.7 MPa. Se utiliza un catalizador heterogéneo, propiedad de UOP, en un reactor de cama fija y se obtiene un 98% de conversión. Las sulfonas generadas son separadas en la sección de separación por medio de procesos de adsorción o extracción. La ventaja es la producción *in situ* del oxidante.

El proceso *Unipure ASR-2*, desarrollado por Unipure y Texaco, es una técnica homogénea que utiliza ácido fórmico y H_2O_2 . La corriente oxidada es enviada a un separador de fases, las sulfonas son recuperadas por medio de adsorción en una cama de alúmina. La alúmina se regenera con metanol y es reutilizada en el proceso. El tiempo de reacción es corto y se utilizan bajas temperaturas y presión de operación. Una planta piloto en Valero Energy Corp's Krotz Spring (LA Refinery) trató corrientes de diésel con 500 ppm de S y se obtuvo diésel con menos de 8 ppm de S.

El proceso *Petro Star's Conversion/Extraction Desulfurization (CED)*, desarrollado por US Department of Energy y Degussa, utiliza peroxiácido acético para la oxidación de los DBTs a temperaturas menores de 100 °C y 0.1 MPa. La desulfuración de una corriente con 3500 ppm de S, redujo su contenido a menos de 20 ppm. Adicionalmente, con esta tecnología se mejora el número de cetano y la densidad API. Las sulfonas son posteriormente separadas por extracción con disolventes.

Perspectivas sobre la desulfuración de combustibles y el uso de combustibles de origen fósil y no fósil

Mientras el ultra bajo o nulo contenido de S no sea alcanzado por la tecnología convencional de HDS, las tecnologías complementarias o alternativas seguirán siendo investigadas para lograr este fin. Los crudos de petróleo más pesados son parte mayoritaria de las reservas mundiales, por lo tanto, la complejidad para la remoción de S será cada vez mayor. En este sentido, las tecnologías complementarias serán extensivamente investigadas y desarrolladas, ya que la remoción de S es de vital importancia ambiental e industrial. Investigaciones similares han sido realizadas para la remoción de compuestos de N, aromáticos y otros compuestos dañinos que son liberados al medio ambiente.

Es importante mencionar los considerables desarrollos realizados para la obtención de combustibles a base de fuentes no fósiles. Según datos de la International Energy Agency (2019) las reservas de petróleo mundiales tendrán una caída dramática hacia el año 2030. La dependencia de los hidrocarburos en la actualidad es de vital importancia, pues de esto depende el bienestar y nivel de confort de la sociedad moderna, sin olvidar mencionar que los hidrocarburos (directa o indirectamente) son la base de muchas industrias a nivel mundial: energéticos, polímeros, detergentes, cosméticos, por mencionar solo algunas.

La producción de combustibles a base de fuentes no fósiles se basa principalmente en la generación de cadenas de hidrocarburos a partir de biomasa y/o la oligomerización de hidrocarburos de bajo peso molecular. La primera generación de combustibles sintéticos se desarrolló a partir de aceites vegetales puros, especies oleaginosas (palma, soya, girasol, etc.), o aceites usados, con las cuales se podía producir combustibles como la gasolina o diésel. Sin embargo, los principales problemas generados por esta primera generación de combustibles sintéticos, fueron: 1) comprometer las cosechas que servían de alimentos, y, 2) las bajas especificaciones y calidad de los combustibles obtenidos. La segunda generación de combustibles sintéticos comprendió el plantío de cosechas para el fin particular de producir biocombustibles. No obstante, los biocombustibles generados aún no superaban el problema de la baja calidad y especificaciones (Garlapati *et al.*, 2019).

Actualmente, la tecnología de la pirólisis de biomasa (procesos termoquímicos) se encuentra ampliamente desarrollada, algunos de los productos de la pirólisis son utilizados como materia prima para la obtención de combustibles sintéticos (Sharifzadeh *et al.*, 2019). Por ejemplo, el gas de síntesis (*syngas*), compuesto por CO e H₂, puede obtenerse como producto de la pirólisis, además de hidrocarburos de bajo peso molecular. A partir del *syngas* se pueden obtener combustibles sintéticos por medio del proceso de Fischer-Tropsch, en donde hidrocarburos de bajo peso molecular pueden ser oligerizados a hidrocarburos de alto peso molecular. Las investigaciones realizadas por la tecnología de Fischer-Tropsch han mostrado buenos resultados, tanto en la cantidad como en la calidad de los combustibles generados (Dos Santos *et al.*, 2019; Yang *et al.*, 2020). Otros procesos importantes para la obtención de combustibles sintéticos son, por ejemplo, las investigaciones realizadas para la obtención de dimetil éter (DME), como sustituto de diésel, por medio de la deshidratación catalítica de metanol (Stepanenko *et al.*, 2019; Bateni *et al.*, 2019). Recientes trabajos también apuntan a la generación de combustibles sintéticos por medio de la captura de CO₂ y su posterior uso en el proceso de Fischer-Tropsch o en la producción de DME y otros compuestos de alto valor energético (Ateka *et al.*, 2020). Sin duda alguna, los combustibles sintéticos presentan la ventaja de no contener sustancias nocivas como el S (y otros elementos), por lo cual, no sería necesario un proceso de remoción de las mismas. La combustión de estos hidrocarburos sintéticos es más limpia en comparación con la combustión de los hidrocarburos de origen fósil (Demirbas, 2009; Li *et al.*, 2018; Grazia, 2018).

La investigación de energías alternativas no se limita a la búsqueda y desarrollo de combustibles sintéticos. En las últimas décadas se ha desarrollado investigación intensiva para la generación de H₂ (Sharmil *et al.*, 2020). También se ha incrementado la investigación para la mejora de baterías (Ajajnovic *et al.*, 2019). La generación de H₂ es, sin lugar a duda, con el propósito de obtener energía limpia para diversos procesos. Empero, las tecnologías actuales deberán hacer la transición hacia el uso de hidrógeno como fuente

de energía. Lo cual representa que las tecnologías a base de hidrógeno requieren mayor tiempo para ser desarrolladas y alcanzar su completa aplicación. El desarrollo de potentes baterías a base de litio o de carbono es una realidad; sin embargo, problemas como el almacenamiento de energía son todavía el principal reto a enfrentar (Yue *et al.*, 2019). Con el desarrollo de estas tecnologías, los vehículos de transportación serían menos o nulamente dependientes de los combustibles fósiles. De acuerdo con la OICA (2020), todas las compañías armadoras de vehículos automotores tienen por lo menos un vehículo que funciona totalmente a base de baterías; aunque la autonomía de estos vehículos debe mejorar. Países industrializados como Holanda, Francia, Alemania o Noruega han apostado totalmente a vehículos eléctricos, de acuerdo con legislaciones gubernamentales propias (Rietmann *et al.*, 2019; Kotilainen *et al.*, 2019). Con la idea de que, los vehículos con motores de combustión interna a base de combustibles fósiles serán reemplazados totalmente o en su mayoría por motores a base de baterías en los próximos años. El futuro cambio a vehículos eléctricos en países industrializados es principalmente con fines de remediación ambiental y en este sentido, con el paso de los años, será menor la dependencia de los combustibles de origen fósil para los vehículos automotores. No obstante, habría que considerar: 1) si los transportes de carga (como camiones, barcos, trenes y aviones) podrían ser totalmente eléctricos, o se tendrá que seguir utilizando fracciones pesadas como combustible; 2) ¿de dónde se obtendrá la energía de recarga para las baterías para transportes con una autonomía limitada?; la respuesta podría ser de una termoeléctrica que utilice combustóleo para generar energía eléctrica. Es así entonces, que la dependencia de combustibles fósiles es un tema que todavía tiene futuro, por lo que será necesario seguir teniendo en cuenta las precauciones necesarias para el cuidado de los seres vivos, el medio ambiente y el sector industrial. Esto anterior se logrará en buena medida, por medio del perfeccionamiento de los procesos de desulfuración y en general de los procesos que permitan la obtención de combustibles que sean más amigables con el medio ambiente. Sin duda alguna, el desarrollo y aplicación de la nanotecnología en las diversas tecnologías analizadas ha permitido y permitirá lograr avances importantes en beneficio de la sociedad. Hoy en día, el desarrollo de nanoestructuras, nanopartículas y sistemas catalíticos del orden nanométrico ha marcado un importante avance en el desarrollo de la catálisis. Así entonces, es de esperar que la nanotecnología permita enfrentar y resolver las problemáticas actuales que comprometen el bienestar de la humanidad.

Conclusiones

Se ha presentado un análisis de la importancia de los procesos para la remoción de S de los combustibles fósiles y una perspectiva a futuro de estos. El azufre se encuentra de manera natural en el crudo de petróleo. La presencia

de S es resultado de las reacciones de condensación, polimerización y entrecruzamiento de biopolímeros azufrados de la materia orgánica sedimentada hace millones de años. El crudo es sometido a procesos de refinación para la remoción de S, pues su presencia es indeseable desde el punto de vista de salud pública, ambiental e industrial. El proceso de hidrodesulfuración (HDS) es el método convencional para remover el S del crudo de petróleo. Pero, la HDS ha mostrado limitantes para lograr un ultra bajo contenido de azufre (menos de 10 ppm). Debido a esto, están siendo revisadas algunas tecnologías alternativas o complementarias para lograr la desulfuración profunda de combustibles. Los procesos de desulfuración seguirán en mejora y desarrollo continuo, mientras el petróleo sea utilizado como fuente de abastecimiento de energía. De manera paralela al desarrollo de mejores tecnologías para remover el S de combustibles fósiles, se han realizado importantes avances en materia de combustibles sintéticos y energías alternativas. La producción de combustibles sintéticos a partir de procesos de pirólisis, captura de CO₂ y Fischer-Tropsch, así como la generación de hidrocarburos de alto valor energético como DME son promisorias alternativas para la obtención de combustibles más amigables con el medio ambiente. La producción de H₂ y el mejoramiento de baterías eléctricas son una alternativa más, la cual sigue en proceso de desarrollo, para evitar la dependencia de combustibles de origen fósil.

Referencias

- 14Ajanovic, A., Haas, R. (2019). Economic and environmental prospects for battery electric and fuel cell vehicles: A review. *Fuel Cells*, 19(5): 515-529. <https://doi.org/10.1002/face.201800171>
- Ateka, A., Ereña, J., Bilbao, J., Aguayo, A. T. (2020). Strategies for the intensification of CO₂ valorization in the one-step dimethyl ether synthesis process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(2): 713-722. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05749>
- Babich, I., Moulijn, J. (2003). Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review. *Fuel*, 82: 607-631. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00324-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00324-1)
- Barbosa, A. L., Vega, A. F., De Rio, Amador E. (2014). Hidrodesulfuración de crudos de petróleo: base para el mejoramiento de combustibles. Una revisión. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 5(3): 37-60. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=323632128003>
- Beydoun, Z. R. (2007). Prehistoric, ancient and mediaeval occurrences and uses of hydrocarbons in the Greater Middle East region. *Journal of Petroleum Geology*, 20(1): 91-95. <https://doi.org/10.1111/j.1747-5457.1997.tb00757.x>
- Bateni, H., Able, C. (2019). Development of heterogeneous catalysts for dehydration of methanol to dimethyl ether: A review. *Catalysis in Industry*, 11: 7-33. <https://doi.org/10.1134/S2070050419010045>

- Bordenave, M. L. (1993). *Applied petroleum geochemistry*. France: Technip- Rueil-Malmaison.
- Cárdenas-Guerra, J. C., López-Arenas, T., Lobo-Oehmichen, R., Pérez-Cisneros, E. S. (2010). A reactive distillation process for deep hydrodesulfurization of diesel: Multiplicity and operation aspects. *Computers & Chemical Engineering*, 34(2): 196-209. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2009.07.014>
- Chandran, D., Khalid, M., Walvekar, R., Mubarak, N. M., Dharaskar, S., Wong, W. Y., Gupta, T. C. S. M. (2019). Deep eutectic solvents for extraction-desulphurization: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 275: 312-322. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.051>
- Connan, J., Deschesne, O. (1992). Archaeological bitumen: identification, origins and uses of an ancient near eastern material. *Materials Research Society Proceedings*, 267: 683. <https://doi.org/10.1557/PROC-267-683>
- Demirbas, M. Faith. (2009). Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review. *Applied Energy*, 86: S151-S161. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.04.043>
- Dos Santos, R. G., Alencar, A. C. (2019). Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by Fischer Tropsch synthesis: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, en prensa, prueba corregida: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.133>
- Fahim, M. A., Alsahhaf, T. A., Elkilani, A. (2010). *Fundamentals of petroleum refining*. Amsterdam: Elsevier.
- Garlapati, V. K., Tewari, S., Ganguly, R. (2019). Life cycle assessment of first-, second-generation, and microalgae biofuels. *Advances in feedstock conversion technologies for alternative fuels and bioproducts*, New Technologies, Challenges and Opportunities Woodhead Publishing Series in Energy: 355-371. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817937-6.00019-9>
- Grazia, L. (2018). State of art and perspectives about the production of methanol, dimethyl ether and syngas by carbon dioxide hydrogenation. *Journal of CO₂ Utilization*, 27: 326-354. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.08.005>
- Guo, B., Wang, R., Li, Y. (2011). Gasoline alkylation desulfurization over Amberlyst 35 resin: Influence of methanol and apparent reaction kinetics. *Fuel*, 90(2): 713-718. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.10.010>
- Guo, B., Li, Y. (2012). Analysis and simulation of reactive distillation for gasoline alkylation desulfurization. *Chemical Engineering Science*, 72: 115-125. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.01.016>
- Hossain, M. N., Park, H. C., Choi, H. S. (2019). A comprehensive review on catalytic oxidative desulfurization of liquid fuel oil. *Catalysts*, 9(3): 229. <https://doi.org/10.3390/catal9030229>
- Hunt, J. M. (1979). *Petroleum geochemistry and geology*. United States: W. H. Freeman and Company, San Francisco.
- International Energy Agency (IEA). (2019). *World energy outlook 2019*. Paris: OECD/IEA.
- Organisation Internationale des Constructeurs d'Automobiles (OICA). (2020). <http://www.oica.net/>

- Kotilainen, K., Aalto, P., Valta, J., Rautiainen, A., Kojo, M., Sovacool, B. K. (2019). From path dependence to policy mixes for Nordic electric mobility: Lessons for accelerating future transport transitions. *Policy Sciences*, 52: 573-600. <https://doi.org/10.1007/s11077-019-09361-3>
- Królikowski, M. (2019). Liquid-liquid extraction of sulfur compounds from heptane with tricyanomethanide based ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 131: 460-470. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.10.009>
- Lateef, S. A., Ajumobi, O. O., Onaizi, S. A. (2019). Enzymatic desulfurization of crude oil and its fractions: A mini review on the recent progresses and challenges. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 44: 5181-5193. <https://doi.org/10.1007/s13369-019-03800-2>
- Leea, K. X., Valla, J. A. (2019). Adsorptive desulfurization of liquid hydrocarbons using zeolite-based sorbents: a comprehensive review. *Reaction Chemistry and Engineering*, 4: 1357-1386. <https://doi.org/10.1039/C9RE00036D>
- Li, J., Wang, L., Cao, Y., Zhang, C., He, P., Li, H. (2018). Recent advances on the reduction of CO₂ to important C²⁺ oxygenated chemicals and fuels. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26(11): 2266-2279. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.07.008>
- Lippmann, M., Leikauf, G. D. (eds). (2020). *Environmental toxicants: Human exposures and their health effects*, 4a ed. United States: John Wiley & Sons.
- Meyers, Robert A. (1996). *Handbook of petroleum refining processes*. United States: McGraw-Hill.
- Orr, W. L., Damsté, J. S. S. (1990). Geochemistry of sulfur in petroleum systems. *ACS Symposium Series*, 429: 2-29. <https://doi.org/10.1021/bk-1990-0429.ch001>
- Pan, X. (2011). Sulfur oxides: Sources, exposures and health effects. *Encyclopedia of Environmental Health*, 290-296. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52272-6.00069-6>
- Rajendran, A., Cui, T.-Y., Fan, H.-X., Yang, Z.-F., Feng, J., Li, W.-Y. (2020). A comprehensive review on oxidative desulfurization catalysts targeting clean energy and environment. *Journal of Materials Chemistry-A*, 8: 2246-2285. <https://doi.org/10.1039/C9TA12555H>
- Raseev, S., Dekker, M. (2003). *Thermal and catalytic processes in petroleum refining*. Boca Raton, Florida: CRC Press, Primera edición. <https://doi.org/10.1201/9780203912300>
- Rietmann, N., Lieven, T. (2019). How policy measures succeeded to promote electric mobility – Worldwide review and outlook. *Journal of Cleaner Production*, 206: 66-75. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.121>
- Sadegh-Vaziri, R., Bähler, U. (2019). Providing sulfur free syngas to fuel cell system. *Energy Procedia*, 159: 448-453. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.12.041>
- Saleh, T. A. (2019). *Nanocomposites for the desulfurization of fuels*. IGI Global. <https://doi.org/10.4018/978-1-7998-2146-5>
- Saleh, T. A. (2020). Characterization, determination and elimination technologies for sulfur from petroleum: Toward cleaner fuel and a safe environment. *Trends*

- in Environmental Analytical Chemistry*. 25: e00080. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2020.e00080>
- Sharifzadeh, M., Sadeqzadeh, M., Guo M., Borhanian, T. N., Konda, N. V. S. N. M., Garcia, M. C., Wang, L., Hallette, J., Shah, N. (2019). The multi-scale challenges of biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading: Review of the state of art and future research directions. *Progress in Energy and Combustion Science*, 71: 1-80. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2018.10.006>
- Sharmil, V. G., Banu, J. R., Kim S.-H., Kumard, G. (2020). A review on evaluation of applied pretreatment methods of wastewater towards sustainable H₂ generation: Energy efficiency analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(15): 8329-8345. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.081>
- Sikarwar, P., Gosu, V., Subbaramaiah, V. (2018). An overview of conventional and alternative technologies for the production of ultra-low-sulfur fuels. *Reviews in Chemical Engineering*. 35(6): 669-705. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0082>
- Srivastava, V. C. (2012). An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. *Royal Society of Chemistry Adv*, 2: 759-783. <https://doi.org/10.1039/C1RA00309G>
- Song, C. (2003). An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today*, 86(1-4): 211-263. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00412-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00412-7)
- Stanislaus, A., Marafi, A., Rana, M. S. (2010). Recent advances in the science and technology of ultra-low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today*, 153(1-2): 1-68. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.011>
- Stepanenko, D., Kneba, Z. (2019). DME as alternative fuel for compression ignition engines – A review. *Combustion Engines*, 177(2): 172-179. <https://doi.org/10.19206/CE-2019-230>
- Tissot, B. P., Welte, D. H. (1984). *Petroleum formation and occurrence*, 2a ed. Berlín: Springer-Verlag. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-96446-6>
- Yang, X., Su, X., Chen, D., Zhang, T., Huang, Y. (2020). Direct conversion of syngas to aromatics: A review of recent studies. *Chinese Journal of Catalysis*, 41(4): 561-573. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63346-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63346-2)
- Yue, M., Jemei, S., Gouriveau, R., Zerhouni, N. (2019). Review on health-conscious energy management strategies for fuel cell hybrid electric vehicles: Degradation models and strategies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(13): 6844-6861. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.190>