



BIODESULFURACIÓN

Daniel Salazar Sotelo y Edgar Ramírez Jiménez
Escuela de Ciencias Químicas, Universidad La Salle

Benjamín Franklin 47, Col. Hipódromo-Condesa, México DF 06170, email: dsalazar@ci.ulsal.mx

RESUMEN

La energía, en todas sus formas, es la fuerza motora de las sociedades modernas e industrializadas. Como es sabido, la mayor parte de la energía que usa el mundo es derivada de recursos fósiles no renovables.

El aumento en la demanda de energía requiere de mejoras a las tecnologías de explotación de combustible fósil incluyendo extracción, transportación, almacenaje, proceso y generación de desechos a partir de estos materiales fósiles. Es importante reconocer que las nuevas tecnologías emergentes necesitarán dirigir su atención tanto a los asuntos ambientales, así como también a mejorar la eficiencia en el uso de la energía.

Hay un especial interés en desarrollar tecnologías de pre-combustión para la eliminación de azufre inorgánico y orgánico de combustibles sólidos y líquidos, para reemplazar las emisiones de trampas físicas y químicas de la post-combustión. Métodos biológicos para la eliminación de heteroátomos no deseados están siendo estudiados a fin de desarrollar nuevas tecnologías para reducir la liberación de contaminantes atmosféricos (e.g. óxidos de azufre y nitrógeno) que pueden derivar en lluvia ácida (1).

ABSTRACT

The energy, in all its forms, is the driving force of the modern and industrialized societies. The majority of the world's energy is derived from non-renewable fossil resources.

The increase energy demand requires improvement to the fossil fuel technologies including extraction, transportation, storage, processing and waste generation from fossil materials. It is important to recognize that the new technologies will need to address environmental concerns as well as improve energy efficiency.

There is a special interest to develop pre-combustion technologies for the removal of organic and inorganic sulphur from solid and liquid fuels, to replace chemical and physical trapping of post-combustion emissions. Biological methods for the removal of undesirable heteroatoms are being studied in order to develop new technologies to reduce the release of atmospheric pollutants (e.g. sulphur and nitrogen oxides) (1).

INTRODUCCIÓN

La desulfuración biocatalítica (*BDS* -por sus siglas en inglés-) tiene muchas ventajas comparada con la desulfuración tradicional de refinería, incluyendo: bajos costos tanto de capital como de operación, condiciones de operación bajas, es decir, baja presión y

temperatura, además de que no hay requerimiento de hidrógeno (2).

El objetivo de los procesos de biodesulfuración es el de mejorar la calidad del combustible a través de una pre-combustión para la eliminación del azufre (3). Por lo tanto, se pretenden desarrollar sistemas en los cuales las bacterias o sus enzimas catalicen muy

específicamente reacciones para liberar azufre y dejar el hidrocarburo intacto. A menudo es difícil de separar reacciones bioquímicas deseables de otras reacciones catalizadas por células. Entonces, el poder de la tecnología del DNA recombinante (rDNA) está en que uno puede aislar y amplificar a las condiciones deseadas, las actividades catalíticas y reducir o eliminar las reacciones no deseadas (2).

Las dos aproximaciones generales para la desulfuración microbiana son reacciones aeróbicas y anaeróbicas. Las reacciones aeróbicas generan productos de azufre solubles al agua (iones sulfato) y son usualmente más rápidas que las reacciones anaeróbicas. Las reacciones anaeróbicas proceden más lentamente y generan los mismos productos que la tecnología convencional: H₂S y crudo desulfurizado.

LA NATURALEZA DEL PROBLEMA.

Contenido de azufre de los combustibles fósiles

El contenido del azufre en los combustibles fósiles varía desde menor a un 0.025% hasta un exceso del 12%. El contenido de azufre en el crudo raramente excede el 5%, y normalmente está entre 0.2% y 3%. Algunos ejemplos representativos se muestran en la Tabla 1 (2).

Tabla 1. Contenido de azufre en algunos crudos

FUENTE	% AZUFRE
Arabia Saudita	1.7 - 2.9
Mar del Norte	0.1 - 0.4
México	1.5 - 3.0
Venezuela	2.0 - 5.4

Algo de azufre está presente en el aceite crudo como azufre elemental, sulfatos, sulfitos, y sulfuro de hidrógeno, pero la mayoría está incorporado en matrices orgánicas como sulfuros, tioles, tiofenos, benzo y dibenzotiofenos sustituidos y considerablemente muchas moléculas más complejas. Arriba del 70% del azufre en algunos crudos ha sido identificado como *dibenzotiofeno* (DBT). La ubicuidad de derivados aromáticos de tiofeno en

virtualmente todos los crudos ha permitido el uso del DBT como un compuesto modelo en investigaciones de desulfurización de aceites crudos.

La Regulatoria Ambiental

Las actuales y pendientes legislaciones en Norte América, Europa y Japón han servido para incrementar dramáticamente la demanda para combustibles de bajo azufre y esto requiere el uso de tecnologías de reducción de azufre. Por ejemplo, en Estados Unidos de acuerdo a una encuesta de 1986 realizada por la National Petroleum Refiners Association (NPRA), el promedio del contenido de azufre en el combustible diesel fue de 0.27%, y según la Environmental Protection Agency (EPA) requiere que este nivel fuese reducido a un 0.05% para 1994.

El Problema Técnico

El problema técnico en una pre-combustión de desulfurización es el de remover el azufre mientras se deja esencialmente intacto el hidrocarburo.

A través de los años las investigaciones se han enfocado en buscar bacterias que conviertan el azufre contenido en las moléculas del crudo (tales como el DBT) a formas solubles en agua. Desafortunadamente la función de los microorganismos es por la solubilización de la molécula entera que contenga azufre y entonces degradar los anillos de carbono de las estructuras adyacentes. La significativa pérdida de valor del combustible asociada con la biodesulfurización por medio de esta fisión de anillos de carbono tiene un severo impacto en la economía del proceso, y ha permitido que la mayoría de la gente crea que el obstáculo técnico primario para la Desulfurización Microbiana (*Microbial DeSulfurization, MDS*) es el aislamiento de una bacteria que pueda selectivamente remover el azufre dejando el resto del combustible sin ninguna alteración.

La Tecnología Convencional

El método usado más frecuentemente en la refinación del petróleo para la reducción del contenido de azufre de los destilados de

petróleo es la *HidroDeSulfurización* (HDS). El proceso envuelve la reducción de los enlaces de azufre en la matriz del petróleo a sulfuro de hidrógeno a través de la reacción de gas hidrógeno con el crudo a altas temperaturas y presiones. El proceso es costoso debido a los requerimientos para una unidad de producción de hidrógeno, los recipientes de reacción a altas temperaturas y presiones, y la pérdida y devaluación de la corriente de alimentación.

Ciertos compuestos azufrados, especialmente el DBT, han probado ser reacios al tratamiento de HDS. La HDS está también limitada en su habilidad de remover pequeñas cantidades de azufre. Las nuevas regulaciones para las emisiones de vehículos a diesel en Estados Unidos requieren que los refinadores bajen el azufre del diesel de 0.25% a 0.05%. Alcanzar estos bajos niveles de azufre en el diesel formulará un gran reto a la tecnología convencional.

ELEMENTOS REQUERIDOS PARA UN PROCESO MDS

Para examinar los elementos de un posible sistema MDS, se tiene que dividir el área en dos categorías generales. Una área importante es la de las bacterias en sí, y los criterios para el cultivo que serán usados en el proceso. La segunda, es el proceso mismo, especialmente si se va a comparar con la tecnología convencional. Algunos elementos críticos que se requerirán para un proceso de MDS se enuncian en seguida.

Las Bacterias como Biocatalizadores

Especificidad de la Reacción.

Un examen del potencial económico de los procesos de MDS muestra que la especificidad del sistema será crítica para el éxito económico del proceso. En 1984, Hartedegen *et al* (4) concluyeron después de un análisis del potencial de los procesos MDS, que para desarrollar un sistema MDS que pueda competir con los sistemas HDS:

"... el mayor énfasis para continuar los esfuerzos de investigación tiene que estar dirigido en alternar estrategias biológicas a fin

de mantener el valor del combustible de todos los hidrocarburos del petróleo."

Ellos reconocieron que la ruta establecida para la degradación del DBT, por medio de una serie de fisión de los anillos de los productos fue claramente inadecuada para preservar la integridad y el valor de combustible del crudo.

En los años recientes hay reportes de bacterias que pueden liberar el azufre del DBT sin la concomitante degradación de los anillos de carbón, siguiendo una ruta de degradación llamada "ruta 4S" (basada en los intermediarios putativos DBT Sulfóxido, DBT Sulfona, DBT Sulfonato, y Sulfato) (2).

En la figura 1A y 1B se ilustran dos rutas fundamentalmente diferentes para el metabolismo microbiano del DBT. La ruta A, que es la llamada 4S, es el resultado de un ataque enfocado a los enlaces carbono-azufre en el DBT (en otras palabras, metabolismo "azufre-específico"). La ruta B es el resultado del desdoblamiento de enlaces carbono-carbono originados en las porciones del anillo de benceno más que en la porción de tiofeno del DBT (5).

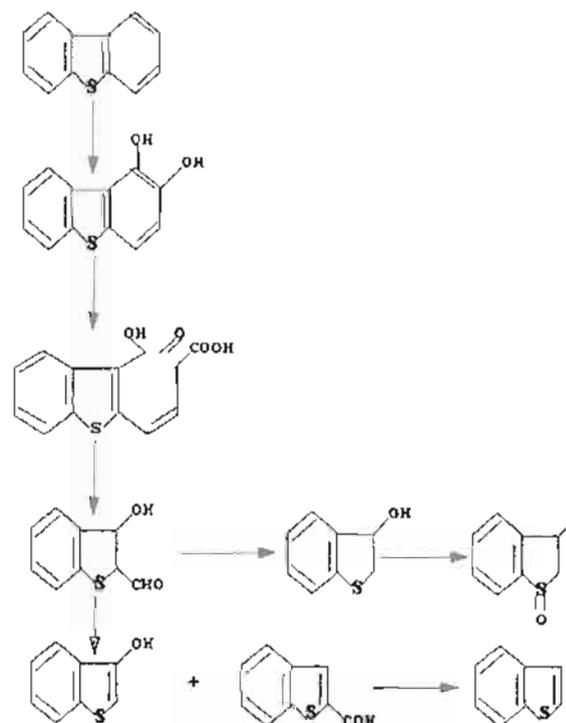


Figura 1A. Ruta "B".

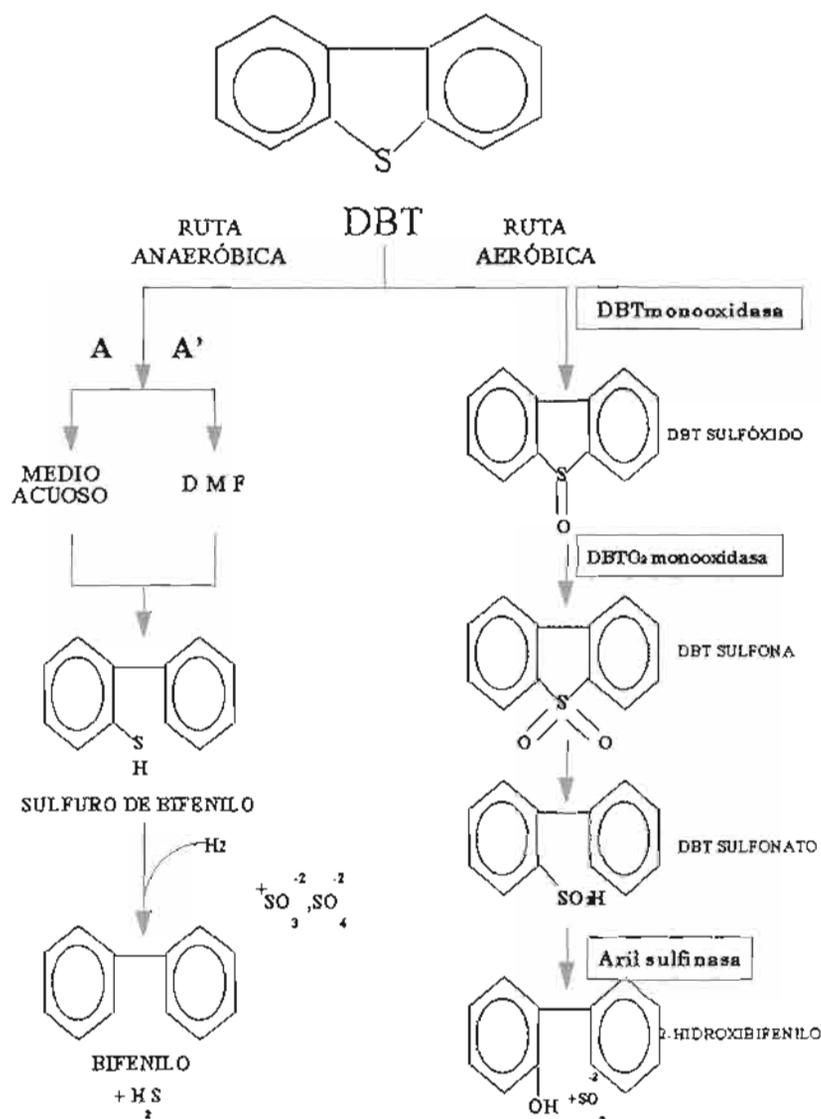


Figura 1B. Ruta "A", Rutas de degradación de dibenzotiofeno.

Primeramente se verá el metabolismo que se lleva a cabo en la Ruta B.

La Ruta B (fig. 1A), descrita primero por Kodama *et al* (6), convierte las moléculas de DBT incoloras, insolubles al agua a compuestos solubles en agua, algunos de los cuales son anaranjados, amarillos, rojos o morados. Las investigaciones desarrolladas por el *Institute of Gas Technology* (IGT) confirman y extienden esta ruta metabólica. Microorganismos que poseen la ruta B pueden, al menos en algunas casos, utilizar para su

crecimiento el azufre presente en el DBT. Tal es el caso de la cepa TG232. Sin embargo, aunque el azufre puede ser liberado del DBT vía ruta B, no hay especificidad para el metabolismo del azufre; más bien, el azufre es metabolizado sólo en el curso de la degradación total de la molécula de DBT. La consecuencia de éste es que para lograr una desulfuración del 50%, la mitad del sustrato es consumido.

El otro aspecto de la ruta de degradación, se presentará conjunto a una ruta anaeróbica.

Se ha demostrado con un análisis de cromatografía de gases/espectro de masas que al menos en un caso, el producto final de la degradación del DBT es el 2-hidroxibifenilo. En experimentos preliminares desarrollados en el IGT, fracciones representativas de crudo fueron expuestas a un cultivo "4S" el cual había sido aislado por el mismo IGT (el cultivo se nombró IGTS8). Claras reducciones en el porcentaje de azufre presente en las muestras fueron detectadas, y abre las puertas para fomentar todavía más los trabajos de desarrollo.

Es importante hacer notar que las enzimas que se muestran en la ruta, han sido recientemente encontradas, ya que hasta mediados de 1996 no se sabía con exactitud cuáles eran los agentes involucrados en estas transformaciones.

Cinética de Reacción.

Una favorable cinética de reacción es vital para el éxito del proceso. Hasta ahora, no hay información disponible acerca de la velocidad de desulfurización microbiana de petróleo o fracciones de petróleo.

Resistencia a Compuestos Tóxicos y Productos terminados.

La bacteria o fracción bacterial que es eventualmente usada en el proceso de desulfurización debe ser resistente a los materiales potencialmente tóxicos en el crudo. Incluyendo metales pesados y una variedad de moléculas orgánicas que son tóxicas a muchas bacterias. El mejor indicativo de que este no es un problema insuperable es el hecho de que muchas especies de bacterias son conocidas por sobrevivir y proliferar en la presencia del crudo. Se sabe que la bacteria *Rhodococcus rhodochrous* puede resistir los efectos inhibitorios de una diversidad de aceites. La inhibición termodinámica de una reacción deseada es resuelto en el reactor por mejoramiento de la remoción de los productos terminados del sistema.

Una favorable cinética de reacción es vital para el éxito del proceso. Hasta ahora, no hay información disponible acerca de la velocidad de desulfurización microbiana de petróleo o fracciones de petróleo.

Resistencia del Cultivo y el Biocatalizador.

La resistencia de la bacteria que será usada como biocatalizador es importante por dos diferentes razones:

1. La bacteria debe ser factible de crecer en muy grandes volúmenes y en una alta densidad celular. Debido a que serán usadas en un proceso comercial, el costo de su producción debe ser muy bajo. Por lo tanto, deben ser capaces de crecer en fermentadores convencionales con alimentaciones comunes tales como dextrosa y varias fuentes de nitrógeno hidrolizado animal o vegetal.
2. Esta consideración es con la actividad biocatalítica del sistema. Es importante que el costo del catalizador por barril de producto se mantenga en un mínimo (en el rango de \$0.01 - 0.10 /barril (U.S.D)). Esto implica que el catalizador tenga una vida media razonable, y pueda procesar una gran cantidad de crudo antes de que necesite ser regenerado.

Estabilidad del Cultivo.

Un aspecto relacionado con la resistencia del cultivo es su estabilidad genética. El cultivo debe retener el fenotipo desulfurizador deseado a lo largo de la fermentación si éste es útil. Esto implica que la expresión encontrada pueda ser capaz de transmitir la información característica deseada a las subsecuentes generaciones. Pero este criterio ha probado ser la mayor de las dificultades para muchos procesos microbiológicos.

Benigno Ambientalmente.

Es crítico que una tecnología alternativa al proceso de HDS sea ambientalmente segura. Esto significa que la bacteria usada en el sistema debe ser segura, y de una clase que sea común encontrarla en la naturaleza.

Eficiencia Catalítica y Cinética de Reacción.

La economía del proceso debe depender de la velocidad y hasta cierto punto de la desulfurización microbiana. El biorreactor sería

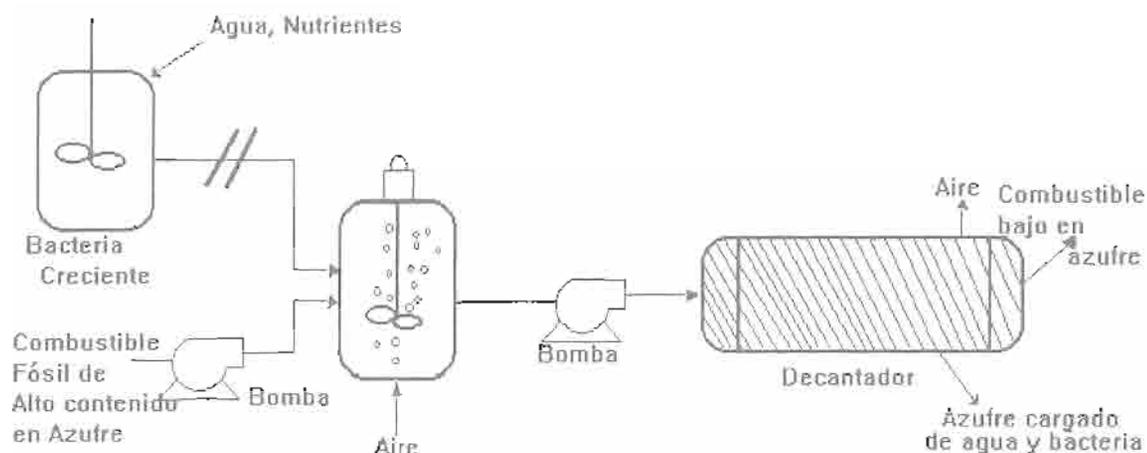


Figura 2. Diseño Conceptual – Proceso "Batch".

el mayor gasto de capital para un proceso MDS, y el sistema se convertiría cada vez más atractivo si el tiempo de reacción fuese disminuyendo.

El segundo aspecto del catalizador, es la sensibilidad del sistema a bajas concentraciones de sustrato. Hay bacterias que son conocidas por su capacidad de operación en muy bajos niveles de reacción de sustrato, que es una de las razones por las cuales son usadas en la remediación de agua subterránea contaminada.

El sistema MDS

Las siguientes dos figuras ilustran dos conceptos alternativos de cómo un proceso MDS puede ser configurado. En el diseño conceptual de un proceso por lotes (batch) (Fig. 2), las bacterias están creciendo separadamente y procesadas antes de interactuar con el aceite. Esto puede traer consigo producción en un diferente lugar seguida por concentración y entrega a la refinería, o fraccionamiento de la bacteria y purificación de los componentes activos. En el sitio de la desulfuración, el biocatalizador es combinado con el combustible fósil, de alto contenido de azufre, en el biorreactor, y subsecuentemente el producto de bajo contenido en azufre es separado de la bacteria y del azufre liberado. Un argumento alternativo,

es el usar un catalizador inmobilizado en una configuración de cama fija o cama fluidizada. Esto se ilustra en la Fig 3. En este caso la mezcla aceite-agua se pasa a través del biocatalizador lo cual resulta en la liberación del azufre que puede entonces ser removida del aceite.

Superior a la HDS.

Si la tecnología de la MDS fuese implementada, el proceso debe mostrar ser superior a la tecnología existente. Para reemplazar la HDS directamente, los costos de proceso deberán ser de por lo menos un 20% menos que el sistema actual. Pero, hay otras consideraciones. Como un sistema de baja presión y temperatura, la MDS deberá ser una tecnología más "amigable al usuario". Esto tiene importantes implicaciones en cuanto a cómo las refinerías encaran la opinión pública en lo concerniente a seguridad e impacto ambiental por sus instalaciones. La elección de la sociedad entre un sistema a altas temperaturas y altas presiones que usa un gas explosivo (hidrógeno) para producir un gas venenoso (sulfuro de hidrógeno), o un sistema análogo a una planta municipal de tratamiento de aguas (¡sin el olor!) es bastante obvio. El potencial de los sistemas de MDS para remover las moléculas de azufre más reacias a los sistemas de HDS, tal como el DBT, sugiere que los dos sistemas pueden ser usados inicialmente juntos, para así tomar ventaja de

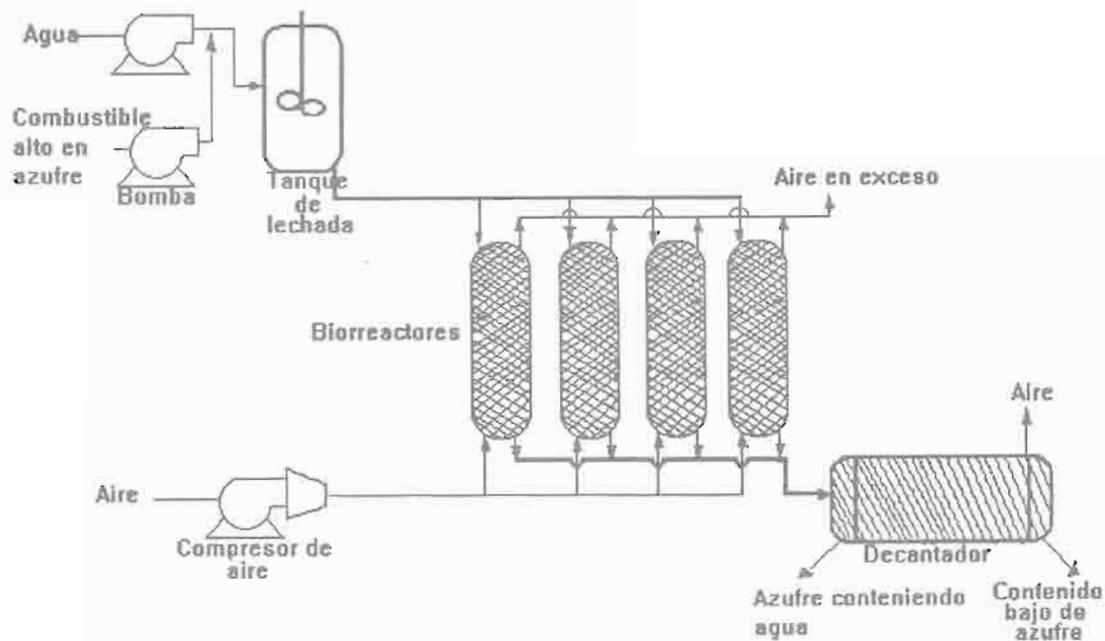
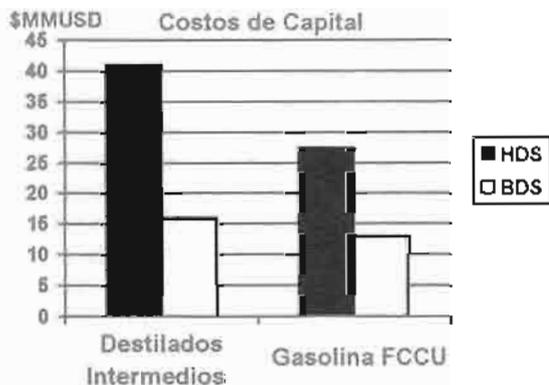


Figura 3. Diseño Conceptual – Proceso Continuo

cada atributo único de los sistemas. En algunas aplicaciones una unidad de MDS puede servir como un sistema pulidor para una unidad HDS, para así alcanzar los niveles bajos de azufre requeridos por las regulaciones.

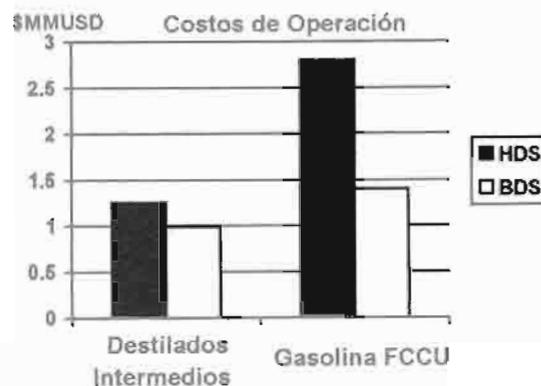
En las figuras 4 y 5 se muestran las ventajas de un proceso MDS contra la HDS, tanto en costos de inversión como en costos de operación.



Ventajas de MDS:

1. Requerimientos de equipo estándar
2. Temperatura poco rigurosa, reactor a presión estándar
3. Instalaciones de hidrógeno no necesarias.

Figura 4. Gráfica de Costos de Inversión



Ventajas de la MDS:

1. Flexibilidad
2. No pérdida de octano en gasolina FCCU
3. No cracking
4. Operación segura:

Figura 5. Gráfica de Costos de Operación

Sin cambios importantes en el aceite.

La HDS destruye el 5-10% del aceite durante el proceso de desulfurización, esto como resultado de las altas presiones y temperaturas. Esta destrucción no es anticipada en un sistema biológico, pero otras reacciones no

controlables catalizadas por el sistema pueden ser un problema. Muchas bacterias desulfuradoras fueron originalmente aisladas de ambientes donde ellas fueron creciendo en el combustible fósil. Si este comportamiento se presenta en el biorreactor, pueden degradar una porción del hidrocarburo.

Desechos tratables.

El proceso debe no simplemente reemplazar una corriente problema de desecho (liberación de SO₂ a la atmósfera) con otras (moléculas de azufre en una corriente acuosa de desecho). El tema de la especificidad del catalizador emerge entonces, ya que el problema sería mucho peor si se tuviese que lidiar además del desperdicio azufrado con un desecho orgánico.

Fácilmente integrable.

Es importante que el proceso de MDS sea fácilmente integrable al arreglo de la refinería. Esto implica que el sistema no deba ser excesivamente sofisticado además de que pueda ser manejado por empleados regulares de dicha refinería, y no requiera de un equipo de técnicos altamente adiestrados. Idealmente, el sistema debe ser tal que sea simplemente un problema de "plomaría" el colocar la unidad dentro de una estructura existente. Eventualmente, la MDS debe ser considerada sencillamente como otra operación unitaria dentro de la operación en la refinería.

Una patente estadounidense (7) revela las posibles combinaciones de MDS/HDS para tomar ventaja de las sinergias que resultan de una combinación de estas tecnologías. Resultado: potencial para aumentar la tecnología de HDS para desulfuración de nafta, destilados medios y otras fracciones intermedias. También hay potencial para aplicar la tecnología a corrientes generalmente no tratadas en refinerías, tales como gasolina en una FCCU (*Fluid Catalytic Cracking Unit*), aceite crudo y combustible residual (Fig. 6). Para gasolina de una FCCU, la MDS tiene el potencial para desulfurizar sin pérdidas de octano ya que, saturación de hidrógeno no ocurre. Para aceite crudo y fracciones más pesadas, el aumento de flexibilidad comparada con la tecnología convencional es consecuencia de los requerimientos de bajas

presiones y temperaturas de los sistemas MDS, y el hecho que el biocatalizador no es tan sensible a metales como los catalizadores HDS.

CONCLUSIONES

Dos áreas mayores de desarrollo deben ser completadas para crear un sistema comercial MDS. El primero es el desarrollo de un biocatalizador. Esto incluye temas -o problemas- sobre expresión de los genes de desulfuración para producir células de muy alta actividad específica, estabilización del biocatalizador para un buen desempeño en el biorreactor, y habilidad asociada a la fermentación para la producción de un biocatalizador.

El segundo componente importante de desarrollo para el MDS es la resolución de problemas de ingeniería de biorreactores/procesos. Estos problemas incluyen desarrollo de nuevos diseños de biorreactores, tecnologías de mezclado, tecnologías de separación y estrategias de disposición de subproductos. El reto es crear diseños de reactores que maximicen la cantidad de aceite desulfurado mientras se preserva la capacidad desulfuradora del biocatalizador (2).

Otros temas incluyen la separación del biocatalizador del crudo después de la desulfuración y desecho de los subproductos de azufre. Se ha encontrado que las convencionales tecnologías de separación aceite/agua incluyendo precipitación electrostática y centrifugación trabajan adecuadamente en escala de banco. La eliminación de azufre del aceite eventualmente termina como un ion sulfato. Éste puede ser eliminado del proceso como sulfato de amonio por subsecuente secado y después vendido; como sulfato de sodio por adecuada descarga; o como sulfato de calcio para desecho. Cada una de estas opciones tiene sentido para diferentes aplicaciones. La elección final será una situación específica.

Los problemas de biotecnología y de ingeniería de procesos relacionados a estos esfuerzos de desarrollo son comunes a muchos esfuerzos de escalamiento. Parece que este esfuerzo envolverá la aplicación de tecnologías conocidas. No requerirá algún otro "progreso".

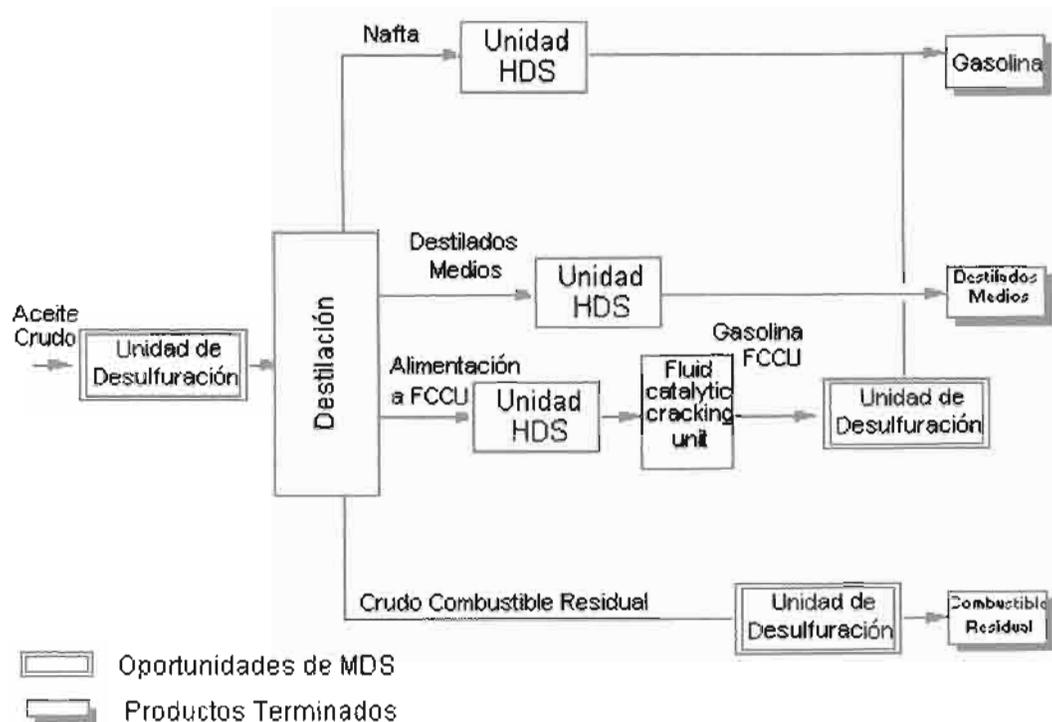


Figura 6. Oportunidades de un sistema MDS en una refinería

Más bien, esto representa la combinación de las tecnologías existentes de dos industrias en una nueva aplicación.

REFERENCIAS

1. Finnerty, W. R., Fossil resource biotechnology: challenges and prospects. *Environmental Biotechnology*, 3: 277-282, 1992.
2. Monticello, D.J. Biocatalytic desulfurization, *Hydrocarbon Processing*, 39-45, 1994.
3. Monticello, D.J. y KILBANE, J. J. Practical considerations in biodesulfurization of petroleum. *Informe Técnico*.
4. Hartdegen, F.J. et. al. Microbial Desulfurization of Petroleum. *Chemical Engineering Progress*, 80: 63-67, 1984.
5. Kilbane, J. J. II, Sulfur-Specific Microbial Metabolism of Organic Compounds. *Resources, Conservation and Recycling*, 3: 69-79, 1990.
6. Kodama, K., et. al. Microbial conversion of petrosulfur compounds: isolation and identification of products from dibenzothiophene. *Agric. Biol. Chem.* 34: 1320-1324, 1970.
7. Monticello, D.J. Multistage System for Deep Desulfurization of Fossil Fuels. U.S. Pat. 5,232,854, Agos. 3, 1993