Producir diésel de ultra bajo azufre (ULSD) en América latina es un reto importante, especialmente porque la mayoría de las unidades de hidrotratamiento en la región han sido diseñadas para producir diéseles con niveles de azufre por encima de los 300 ppm. En este trabajo se estudian las opciones para lograr el objetivo con resultados exitosos al aplicar el catalizador másico.

Este trabajo fue seleccionado del 5º Congreso Latinoamericano y del Caribe de Refinación, *realizado por el IAPG en agosto 2018 (Mendoza).*

La primera aplicación de un sistema catalítico en base a un catalizador másico en América latina se realizó en México, ya que como resultado de los acuerdos alcanzados en el Tratado de Libre Comercio de Norteamérica se obligaba a que cualquier transporte diésel que cruzara la frontera México-Estados Unidos debería utilizar diésel de ultra bajo azufre (ULSD) con 15 ppm, en otras palabras, se requería contar con este hidrocarburo en México si se deseaba mantener el flujo comercial con los Estados Unidos y Canadá. Esta situación obligó a Pemex Refinación (hoy Pemex Transformación Industrial) a encarar la problemática de producir este combustible solo con unidades diseñadas para producir un diésel de 500 ppm de Azufre, en el mejor de los casos, pues la mayoría de las unidades con las que contaba Pemex Refinación (Pemex), tenían más de 30 años de ser construidas y fueron diseñadas para producir un diésel con 3.000 ppm de azufre.

Por su situación geográfica (Figura 1), la producción de ULSD en México se debía de iniciar en la Refinería de

Producción de diésel de ultra azufre **con baja inversión utilizando catalizador másico**

Por ***Luis Miguel Rodríguez Otal*** (Albemarle Corporation)

Cadereyta, que tiene tres unidades hidrodesulfuradoras para la producción de diésel. Una de ellas, la U-700-II, construida en los años noventa, con una capacidad instalada de 231,9 m^3/hr (35.000 bls/día), presentaba la mejor alternativa, dado que contaba con un reactor con tres camas catalíticas y sus respectivos "quenchs", un sistema de lavado del gas de recirculación (absorción de H_2S) y una presión parcial de H2 (Pp H_2) en la salida del reactor del orden de los 50 bares. Esta unidad fue diseñada para hidro tratar una mezcla de gasóleo primario (70 % v) y aceite cíclico ligero de FCC (30 % v) y producir un diésel de 500 ppm de azufre a partir de una mezcla de crudos con un 80 % v de crudo pesado mexicano. Las otras dos unidades fueron construidas en los años setenta, con un reactor y una sola cama de catalizador, operan a una Pp H_2 del orden de los 34 bares, no cuentan con un sistema de lavado de gases y fueron diseñadas para producir diésel de 3.000 ppm con una alimentación conformada por una mezcla de turbosina, kerosina y Gasóleo Ligero Primario (GOLP). Dada su infraestructura, Pemex decidió, en principio, producir dos calidades de diésel en esta refinería: uno para abastecer de ULSD la zona fronteriza México-Estados Unidos y el otro para el consumo en el resto del país. Paralelamente, Pemex se comprometió con la autoridad ambiental mexicana a iniciar un proyecto para incrementar la producción de ULSD en todas sus refinerías.

Las siguientes opciones fueron evaluadas para producir los 212 m^3/día (32.000 bls/día) de ULSD que se requerían para la zona fronteriza México-Estados Unidos:

a) Importar el ULSD de los Estados Unidos y/o Europa.
b) Agregar un nuevo reactor a la unidad U-700-II.
c) Modificar la alimentación, eliminando o reduciendo sensiblemen-

Figura 1. **Refinerías de Pemex, refinación y sus zonas de influencia.**

te el aceite cíclico ligero de la carga a la planta.

d) Utilizar un sistema catalítico diseñado en base a un catalizador másico.

Las áreas respectivas de Pemex realizaron un análisis técnico-económico de las opciones mencionadas y la conclusión fue que la mejor opción para cumplir con el requerimiento de producir ULSD para el área fronteriza México-Estados Unidos es la utilización del sistema catalítico diseñado en base a un catalizador másico.

	Unidades	Golp	ACL/LCO
Azufre total (XRF	% peso	1,15	2,38
Nitrógeno total	ppm	234	536
Nitrógeno base	ppm	76	64
No de Bromo	g Br/100g	2,5	9,0
Hidrógeno	% peso	13,16	9,55
Aromáticos totales	% peso	30,1	82,1
Monoaromáticos	% peso	17,7	21,9
Diaromáticos	% peso	11,2	53,7
Poliaromáticos	% peso	1,2	6,5
Olefinas	% vol.	0,8	0,5
Vanadio + niquel	ppm	< 0,5 + 0,05	< 0,5 + 0,08
Fierro	ppm	1,13	0,47
Sodio	ppm	1,98	1,57
Arsenico	ppm	0,001	0,001

Tabla 1. **Propiedades químicas de las corrientes de la Refinería de Cadereyta.**

Desarrollo

Actividades realizadas para definir el sistema catalítico óptimo

Como un primer paso, Pemex definió los requerimientos para el ciclo de operación requerido y además entregó muestras de las corrientes que se utilizarán en la unidad para que fueran analizadas en detalle.

Los requerimientos básicos expresados por Pemex fueron los siguientes:

a) Duración del ciclo: 37 meses (78,5 bls/lb o 27,5 m^3/kg).
b) Azufre en el producto: 10 ppm (promedio).
c) Contenido de LCO en la carga: 26 % vol.
d) Cargas con una Temperatura Final de Ebullición: < 648 °K (375 °C).
e) Cero modificaciones en el reactor y/o equipo de la planta.

El análisis detallado del reactor reveló que el plato distribuidor y el colector de fondos eran los instalados originalmente durante la construcción de la unidad y que entre la cama 2 y la cama 3 del reactor existía una extracción de calor vía intercambio térmico y una inyección de H2 de "quench". En especial, esta última observación fue analizada en detalle por el personal técnico del licenciante del catalizador para asegurar que la Pp H2 a la salida del reactor fuera la adecuada, con miras a utilizar el catalizador másico y para alcanzar los niveles de azufre requeridos por Pemex.

Las muestras de las corrientes a ser alimentadas en la Planta U-700-II de la Refinería de Cadereyta fueron analizadas en detalle, los resultados de la caracterización se presentan en las tablas 1 y 2. Es importante mencionar, que la T90% de las fracción se encuentra limitada, porque la especificación del ULSD en México señala que debe ser igual o menor a los 618 °K (345 °C).

De los análisis resulta que el LCO proviene de una unidad FCC que procesa carga no hidrotratada, por lo que los niveles de azufre y nitrógeno son relativamente altos, asimismo se observan niveles importantes de Na y Fe que se deben tener en cuenta para el diseño del sistema catalítico. Disponer de la información referente a los compuestos aromáticos (concentración y distribución) es sumamente importante dado que estos definen parámetros tan críticos, como el flujo de H_2 a utilizar en los "quenchs", la Pp H_2 y la temperatura que se tendrá a la salida del reactor y, por lo tanto, la cantidad de catalizador másico que se requerirá para alcanzar lo solicitado por Pemex.

Diseño del sistema catalítico

El sistema catalítico se definió a través de pruebas de planta piloto realizadas en las instalaciones del proveedor del catalizador, con participación directa de personal de Pemex. Se evaluaron diferentes arreglos, el que presentó la mejor actividad, mayor estabilidad y el menor consumo de H_2 fue el utilizado para diseñar el sistema catalítico a ser cargado en la unidad.

Un sistema abatidor de caída de presión y de protección del catalizador fue diseñado en función de la información proporcionada en la tabla 1 con la experiencia que se tenía de las refinerías de Pemex, donde los ca-

	Unidades	Golp	ACL/LCO
Peso específico 20/4	a.d.	0,8475	0,9582
Índice de cetano	unidades	43,4	21,38
Destilación	D-86		
TIE	°K	458	467
5%	°K	484	498
10%	°K	489	504
20%	°K	512	512
30%	°K	529	522
40%	°K	544	532
50%	°K	555	541
60%	°K	567	551
70%	°K	580	562
80%	°K	595	579
90%	°K	617	607
95%	°K	638	637
TFE	°K	645	650
Residuo	% vol.	1,5	1,5
Pérdidas	% vol.	0,6	0,6

Nota: a.d. = sin unidades (a dimensional).

Tabla 2. **Propiedades físicas de las corrientes de la Refinería de Cadereyta.**

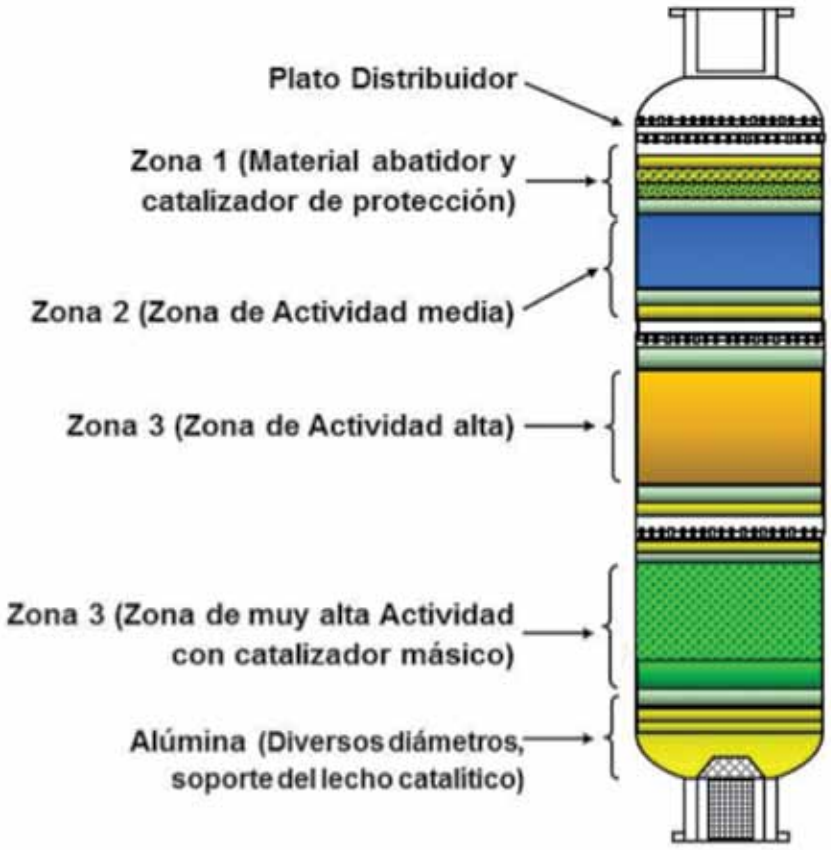

Figura 2. **Diagrama conceptual del cargado del reactor de la Planta U-700-II.**

talizadores del proveedor habían sido utilizados, de hecho, se sabía que la Refinería de Cadereyta cuenta con una Unidad de Coquización Retardada (proceso que es una fuente de sílice), por eso en el esquema final se contempló un catalizador específico para capturar este contaminante.

Cargado del reactor industrial

El sistema catalítico cargado en el reactor de la unidad U-700-II fue diseñado con la conceptualización del reactor en cuatro secciones: la primera sección tiene como principal objetivo evitar la formación de compuestos que generaran caída de presión a través del reactor y proteger los catalizadores principales de contaminantes químicos, como Na, Fe y Si; en la segunda sección se colocó un catalizador capaz de eliminar los compuestos de azufre con alta reactividad (mercaptanos, los sulfuros, disulfuros y tiofenos, entre otros); la tercera sección fue diseñada con el objetivo de eliminar casi la totalidad de los compuestos nitrogenados y algunos compuesto de azufre que presentan mayor dificultad para ser removidos; finalmente, la cuarta y última sección fue conceptualizada para remover los compuestos de azufre más refractarios como son los 4,6 Dialkyl dibenzotiofenos y maximizar la hidrogenación de los compuesto aromáticos con el objetivo de mejorar el índice de cetano (IC) del producto. El cargado de los catalizadores principales se realizó con la técnica conocida como "cargado denso". En total se cargaron 157,037 kg de catalizador (345,896 lbs) equivalente a un volumen de 179,8 m^3 (Figura 2).

Sulfhidración y arranque

El catalizador másico siempre se entrega en estado oxidado, por lo que requería ser sulfhidrado, para lo cual se utilizó dimetil disulfuro (DMDS) como agente sulfhidrante. El equipo técnico del proveedor del catalizador participó directamente durante todo el proceso, que duró aproximadamente unas 38 horas. Una recomendaciones que se siguió de manera estricta durante el sulfhidrado fue la correspondiente a la calidad de la carga, que no debía tener una temperatura final de ebullición (TFE) mayor a los 653 oK (380 oC) y un número de bromo superior a 1,2 g/100 g [1].

Primer ciclo de operación

Las condiciones de operación más significativas de la unidad se pueden observar en la tabla 3. La unidad inició su primer ciclo de operación con catalizador másico el 8 de noviembre de 2008. Desde el principio los niveles de azufre en el producto estuvieron dentro de especificación, incluso dentro de una franja de sobre tratamiento, ya que el azufre en el diésel era menor de las 5 ppm. En la figura 3 se pueden apreciar los niveles de azufre a lo largo de la primera corrida, unos 58 meses, en ella se pueden diferenciar tres niveles de azufre claramente definidos:

a) La zona de sobre tratamiento (Azufre < 5 ppm) donde se ubica aproximadamente el 50% de los puntos de la gráfica.
b) La sección de ULSD (5 < azufre < 15 ppm).
c) Diésel con un azufre por arriba de las 15 ppm, los que a su vez se pueden diferenciar en los puntos que esporádicamente presentan alto azufre y una zona de alta densidad

Condiciones de operación	Unidades	Valor
Carga de diseño	m^3/h	232
Carga típica: SR gasolero	% vol.	74
Aceite cíclico ligero (LCO)	% vol.	26
Presión de salida del reactor	Bars	74
Flujo de gas al reactor	Nm^3/h	155.000
Pureza de gas de reciclo	% mol.	85
Flujo de gas de reposición	Nm^3/día	31.900
Pureza del gas de reposición	% mol.	> 90
WABT máxima (fin de ciclo)	°K (°C)	666 (393)

Notas: La unidad cuenta con un plato distribuidor de vieja generación (años noventa).
Cuenta con sistema de limpieza del H_2S en el gas del reciclo.

Tabla 3. **Principales condiciones de operación de la Planta U-700-II de la Refinería de Cadereyta.**

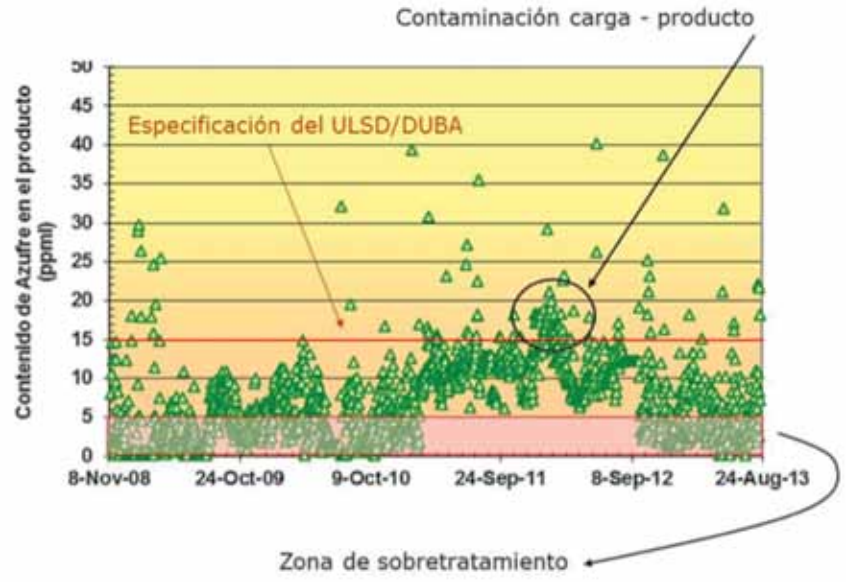

Figura 3. **Niveles de azufre en el producto.**

de estos puntos entre marzo - abril de 2012 (dos años y medio después de haberse iniciado el ciclo de operación).

En lo que se refiere a los puntos con niveles de azufre por arriba de las 15 ppm que se presentaron en 2012, un análisis conjunto entre los Grupos Técnicos de la Refinería y del suplidor del catalizador permitió detectar que el alto nivel de azufre era resultado de una contaminación carga - producto en el intercambiador de calor que se emplea para extraer el calor entre la cama 2 y la cama 3 del reactor. Una vez eliminada esta contaminación, el nivel del azufre volvió a valores menores de las 15 ppm, como se puede observar en la figura 3. En promedio el nivel del azufre en el producto a lo largo de los 58 meses de operación fue entre 8 y 9 ppm.

A lo largo de los cuatro años de operación, la carga a la unidad presentó fluctuaciones, tanto en lo que respecta a su composición como en la cantidad alimentada a la planta. Solo en el período marzo - abril de 2012, la modificación fue imputable al sistema catalítico (como se comentó). En el resto del ciclo, los cambios fueron inherentes a las políticas de producción de Pemex y a las problemáticas que se presentaron en otros centros de producción, las cuales obligaron a la exportación del LCO. En la figura 4 se puede observar la evolución de la carga a la unidad a lo largo de todo el ciclo de operación y diferenciar claramente la severidad de las mismas, de esta figura es de destacar lo siguiente:

a) Durante los primeros dos años del ciclo de operación, la unidad trabajo con una carga promedio de los 237,2 m^3/hr (35,800 bls/día), esto es por arriba de lo programado inicialmente por Pemex, el contenido de LCO en ese período es de unos 61 m^3/h (9,200 bls/día), los que representan el 25,7% de la carga promedio, pero que son el total de barriles acordados con Pemex (26% de una carga de 237,2 m^3/hr).
b) En 2010 se observa una disminución de la carga total, el LCO se mantiene en valores de entre 40 - 47 m^3/hr (6.000 – 7.000 bls/día). Esta disminución se debió a una reducción en el flujo de crudo a la refinería, motivada por razones ajenas a la unidad U-700-II, solo al final de la corrida se observa un incremento de carga, aunque sin llegar a los niveles del inicio de ciclo.
c) Alrededor de septiembre de 2011, Pemex no envió la información respectiva a Albemarle, solo el azufre en el producto fue proporcionado.
d) En agosto de 2012 la refinería no tuvo LCO para enviar a la unidad.

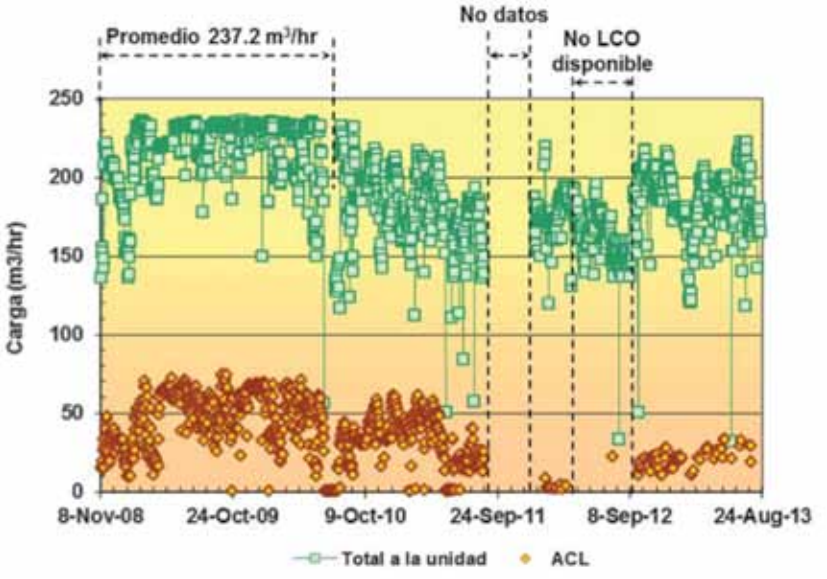

Figura 4. **Evolución de la carga a lo largo del ciclo de operación.**

En resumen, el sistema catalítico procesó durante los 58 meses de operación un promedio de 195,2 m^3/hr (29.456 bls/día), con un 21% de LCO.

El comportamiento de la temperatura de entrada al reactor a lo largo del ciclo de operación se presenta en la figura 5. La línea roja continua representa la temperatura de final de corrida (EOR) para el ciclo de operación, esta temperatura fue calculada en base a la producción del ULSD de 10 ppm. En esta misma figura se puede observar la severidad de la reacción requerida (expresada como el promedio ponderado de la temperatura en la cama catalítica, WABT, por sus siglas en inglés) para obtener la calidad de los productos demandados por Pemex, para este caso concreto la WABT se calculó con la siguiente fórmula[1]:

$$WABT = \sum_{n=1}^{n=3} [Tent + 2 * (Tsal - Tent)/3] * X_n$$

donde:

WABT = Promedio Ponderado de la Temperatura en el reactor

Tent = Temperatura de entrada a la cama *n*

Tsal = Temperatura de salida de la cama *n*

Xn = La fracción peso del catalizador en la cama *n*

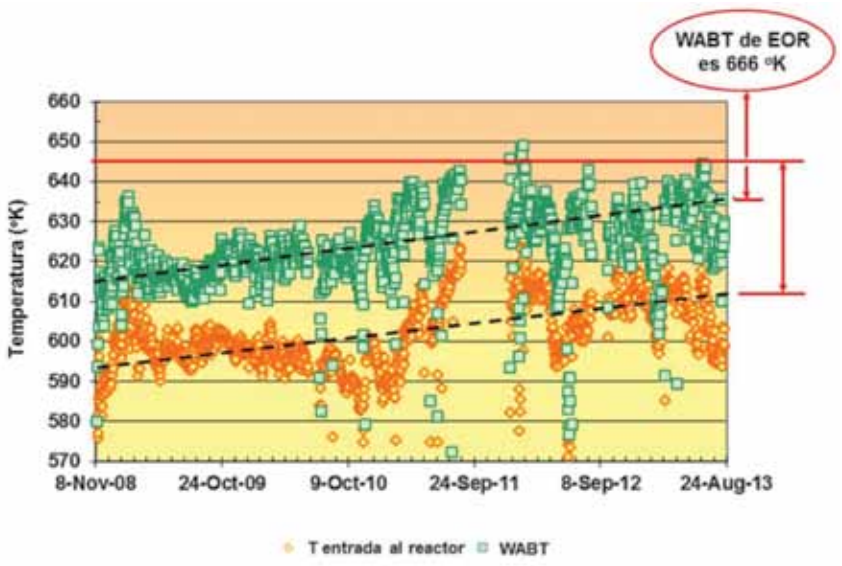

Figura 5. **Evolución de la severidad de la reacción.**

En el círculo se presenta la WABT de final de corrida, valor que no fue alcanzado en el ciclo de operación, pues como se observa en la figura, WABT de final de corrida fue del orden de los 637 °K (364 °C).

Si bien es cierto que en los primeros meses de la corrida se observa un brusco incremento de la severidad de la reacción, estuvo relacionado con la curva de aprendizaje que se tuvo en la refinería, dado que la producción y el manejo del ULSD era totalmente nuevo para Pemex. Si se observan con cuidado las figuras 3 y 5, se puede constatar que, en ese período, se presentan valores de azufre por arriba de las 15 ppm pero inmediatamente los niveles de azufre informados son tan bajos como 1 o 2 ppm, una vez logrado el "dominio" del proceso, se observa un largo período de suave incremento de la severidad en el reactor.

La clave del éxito del ciclo de operación fue el buen control que la refinería mantuvo en lo referente a la disponibilidad de hidrógeno y la presión total del sistema requeridos para la buena operación del sistema catalítico, estas dos variables definen la Pp H2 que se tiene a la salida del reactor. Su alta capacidad hidrogenante es una de las características del catalizador másico, para poder extraer todo el potencial que este catalizador tiene es necesario mantener una adecuada disponibilidad de hidrógeno y la Pp H_2 requerida.

En las figuras 6 se presentan los niveles de disponibilidad de hidrógeno que se tuvieron en el ciclo de operación y, en la figura 7, se observan las presiones de entrada y salida del reactor a lo largo de los 58 meses de operación.

La línea punteada que aparece en la figura 6 representa el valor mínimo recomendado de disponibilidad de hidrógeno que se debe tener a la salida del reactor, un valor de 4 es lo recomendado para las unidades que procesan corrientes provenientes de unidades de desintegración, ya sean térmicas y/o catalíticas[1].

El cálculo de la disponibilidad de hidrógeno se realiza con la siguiente fórmula[1]:

$$\text{Disponibilidad de } H_2 = \frac{H_2/Oil^*_{Feed}\ (m^3/m^3)}{H_2 \text{ consumido } (m^3/m^3)}$$

…'… donde:

* = Reciclo + Reposición + "quench"

En la figura 7 se puede observar que solo esporádicamente la presión del salida del reactor estuvo por debajo del valor recomendado por Albemarle (75 bars). Algo sumamente importante de destacar es que la caída de presión (DP) en el reactor no fue un factor de preocupación durante los 58 meses de la corrida, lo que indica que el sistema abatidor de caída de presión diseñado operó adecuadamente.

Evaluación del sistema catalítico

En el nivel industrial, la manera frecuente para cuantificar la desactivación de un catalizador es midiendo la diferencial entre la severidad requerida para alcanzar un producto de determinada calidad con el catalizador fresco y la severidad requerida para obtener ese mismo producto confor-

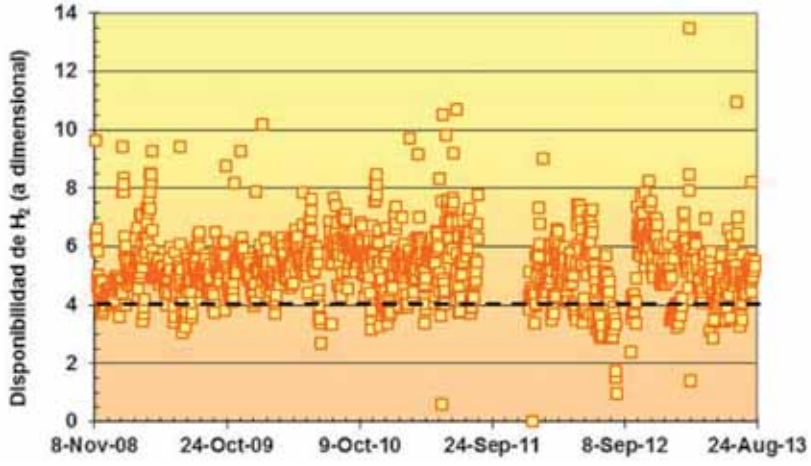

Figura 6. **Disponibilidad de hidrógeno al sistema catalítico.**

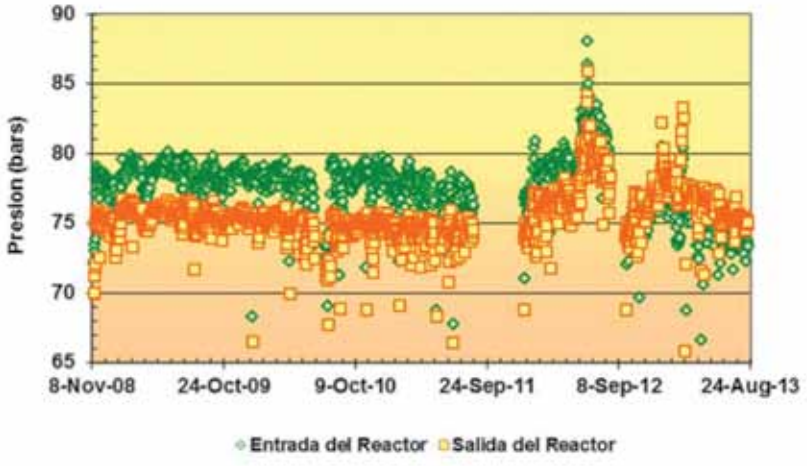

Figura 7. **Presiones del sistema de reacción.**

me va avanzado el ciclo de operación. Por lo general, en el caso de los procesos de hidrotratamiento, la severidad se define como la WABT del reactor y la calidad del producto en función del contenido de azufre que se desee obtener; sin embargo, estos factores están afectados de manera importante, tanto por la calidad de la carga hacia la unidad, como por las condiciones de operación que tiene la planta, los cuales varían a lo largo del ciclo de operación. Por lo anterior, para calcular la desactivación de un sistema catalítico industrial, como un primer paso, se requiere tener una severidad de referencia, normalmente denominada WABT Base, la que está referida, generalmente, a los parámetros de operación y calidad de carga considerados en el diseño del sistema catalítico y que nos permitirá obtener los parámetros intrínsecos del catalizador, con los cuales se puede calcular la denominada WABT normalizada, la que se puede definir como la severidad requerida para obtener, con un catalizador nuevo (cero de desactivación), en una fecha dada, a las condiciones de operación y calidad de carga utilizados en esa fecha, el producto obtenido en la unidad industrial que se está evaluando. La diferencia entre la WABT Normalizada con la WABT que se tiene en la unidad el día respectivo nos permite conocer la desactivación aparente que presenta el catalizador. Es lógico suponer, que este cálculo es sumamente sensible a la calidad de los datos obtenidos de la unidad y del laboratorio[1]. La desactivación aparente permite conocer la velocidad de desactivación que el catalizador presenta a lo largo de la corrida, no nos da información de la desactivación real (desactivación absoluta o cinética) que presenta el catalizador, sin embargo la velocidad de la desactivación aparente permite predecir de manera confiable el tiempo remanente que tiene el ciclo de operación respectivo. En la figura 8 se muestra la desactivación aparente que a lo largo de los 58 meses de operación presentó el sistema catalítico cargado en la planta U-700-II.

Durante el ciclo de operación, la desactivación del sistema catalítico muestra tres etapas claramente definidas:

a) Etapa 1 (los primeros 34 - 35 meses de operación), donde se observa una desactivación suave y sostenida, la pendiente de desactivación era bastante consistente con lo considerado en la propuesta técnica del proveedor del sistema catalítico.
b) Etapa 2 caracterizada por dos eventos importantes, falta de datos operativos en el período de septiembre - octubre de 2011 y una alta inestabilidad, debido a la contaminación carga-producto, que inicialmente la operativa consideró como el resultado de la desactivación del sistema catalítico.
c) Etapa 3, una vez eliminada la contaminación, se recupera la actividad aparente y la pendiente continua suave, sostenida y muy cercana a lo que predijo el proveedor del catalizador.

En agosto de 2013, a pesar de una recomendación contraria del proveedor del sistema catalítico, Pemex decidió descargar el catalizador, dado que los objetivos planteados habían sido ampliamente sobrepasados, así como se puede observar en la tabla 4, la cual fue presentada por Pemex en la Convención Nacional de Ingenieros Químicos de México en 2013[2].

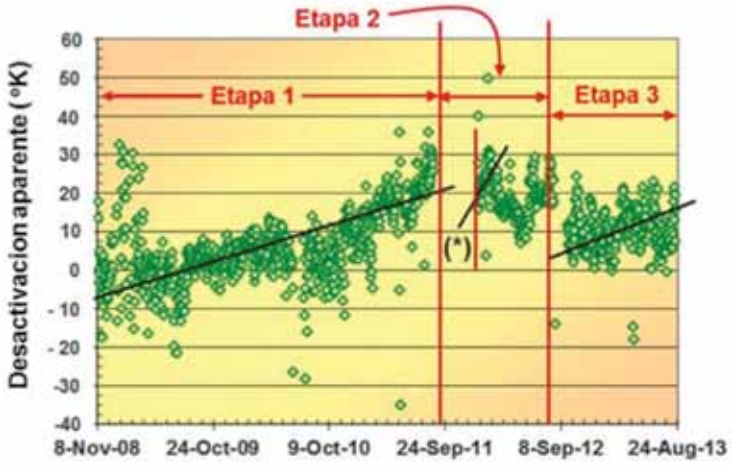

Figura 8. **Desactivación del sistema catalítico.**

Segundo ciclo de operación

Con base en los resultados alcanzados durante el primer ciclo, Pemex definió nuevas garantías para el segundo ciclo. Los nuevos requerimientos fueron los siguientes:

a) Utilizar el mismo sistema catalítico que en el ciclo precedente.
b) Duración del ciclo: 48 meses (163,3 bls/lb o 57,2 m^3/kg).
c) Azufre en el producto: 13 ppm (prom).
d) Contenido de LCO en la carga: 26% vol.
e) Cargas con una Temperatura Final de Ebullición < 645 °K (372 °C).

Base de cálculo:					
Peso de catalizador	kg	157,037			
Carga	m³/h	231,9	(30% de ACL)		
Condición totalizada		Garantizada	Estimada	Alcanzada (mar-13) (**)	Diferencial (*)
Tiempo	m³/kg	27,49	31,59	43,72	16,2
Diesel primario	m³	3.022.119	3.472.550	5.935.566	2.913.446
ACL	m³	1.295.194	1.488.236	1.396.429	101.235
Total	m³	4.317.313	4.960.786	7.331.995	3.014.682

(*) Alcanzada - Garantizada

(**) No hay información de la carga a la planta entre el 20 de agosto y el 31 de diciembre de 2011.

Tabla 4. **Balance volumétrico del primer ciclo de operación del catalizador másico en la Planta U-700-II de la Refinería de Cadereyta.**

f) Cero modificaciones en el reactor y/o equipo de la planta.

Como se puede observar, el requerimiento en lo relativo a la duración del ciclo de operación creció de manera sensible, un 48% expresado en m³/kg o en bls/lb, no se redujo la cantidad de LCO a considerar en la carga y solo se aceptó un incremento del contenido de azufre en el producto de 3 ppm (la especificación del ULSD en México es de 15 ppm a la puerta de la refinería).

Una vez cargado el nuevo Sistema Catalítico, se procedió a realizar la sulfhidración, el arranque y la estabilización de la operación con los mismos procedimientos y los mismos cuidados que en el ciclo precedente. A partir del 17 de noviembre de 2013 la unidad reinició la producción del ULSD.

En la figura 9 se puede apreciar la evolución que el contenido de azufre ha tenido a lo largo de este segundo ciclo de operación, de ella es importante destacar lo siguiente:

a) La unidad continúa operando después de 48 meses.
b) La mayor concentración de puntos se encuentran por debajo de las 10 ppm de azufre.
c) Como en el caso del ciclo anterior, se observan valores esporádicos por arriba de las 15 ppm (a la fecha el promedio del contenido de Azufre ha sido de 7 ppm).
d) El sobre tratamiento del diésel muestra una tendencia hacia más sobre tratamiento conforme el ciclo ha avanzado.

En la figura 10 se presenta la evolución que durante los 48 meses de corrida han tenido la temperatura de entrada al reactor y la severidad de la reacción. Como se puede observar, la evolución ha sido suave y con un incremento sostenido de la temperatura de entrada al reactor, sin embargo, en abril de 2016 se puede observar un importante cambio en la WABT, esto fue como resultado de un cambio en la estrategia de la producción del ULSD de la refinería.

El impacto del catalizador másico en el "pool" de ULSD de la refinería

Para cuando se inició el segundo ciclo de operación con el catalizador másico, la situación del mercado mexicano había cambiado sustancialmente, la demanda de ULSD había crecido de manera importante y la Refinería de Cadereyta se había visto forzada a incrementar la producción. La primera unidad de baja presión inició la producción de ULSD, también en noviembre de 2013, y la segunda en febrero de 2014. Por sus características y las limitadas modificaciones realizadas a las unidades, los ciclos de operación previstos eran relativamente cortos.

Es de destacar que las tres unidades estaban cargadas con catalizadores del mismo proveedor, por eso en conjunto con el equipo técnico de

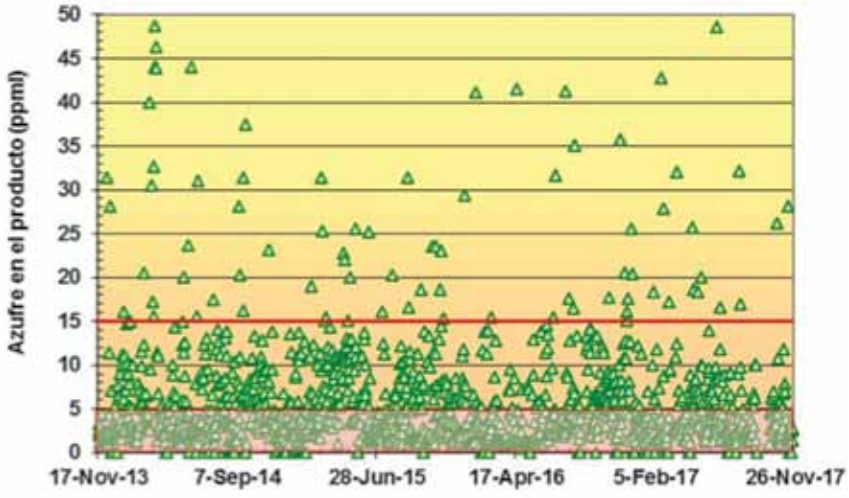

Figura 9. **Niveles de azufre en el producto.**

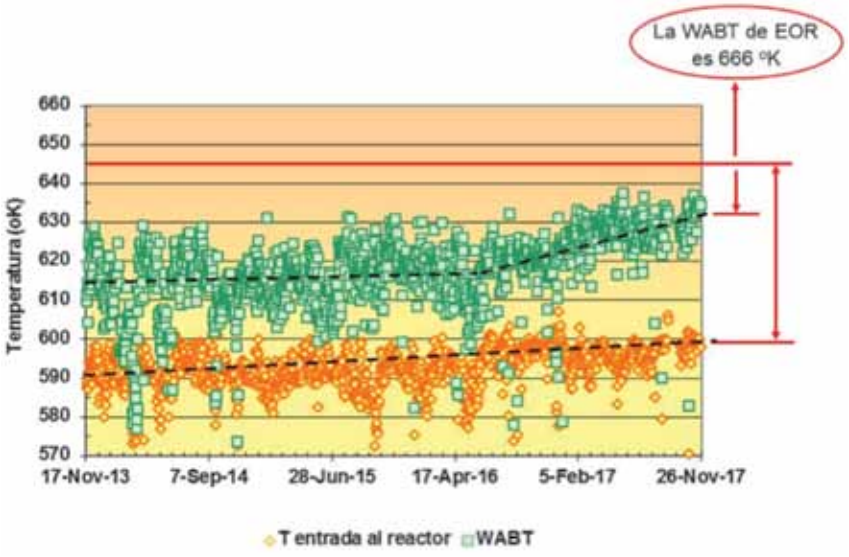

Figura 10. **Evolución de la severidad de la reacción del segundo ciclo de operación.**

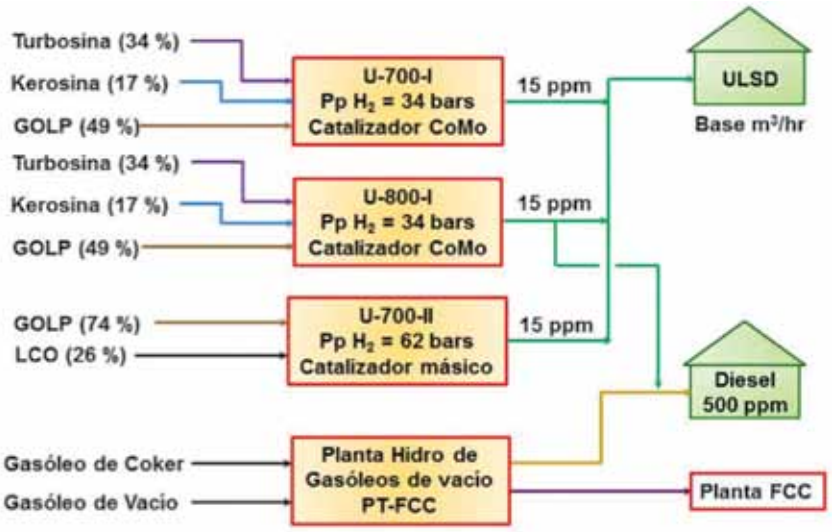

Figura 11. **Diagrama base del "pool" de diésel (entre paréntesis el porcentaje volumétrico de cada una de las corrientes que forman la carga respectiva).**

Pemex y el equipo de proveedor de los catalizadores se pudo realizar una estrategia integral para maximizar la rentabilidad de la refinería, se siguieron los siguientes pasos:

a) Caracterización integral de las corrientes que se utilizarían en la producción del ULSD (Gasóleo de Destilación Atmosférica, Gasóleo de Coquizadora, Gasóleo de planta Hidrotratadora de Gasóleos de vacío, LCO, Kerosina y Turbosina).
b) Evaluación de la desactivación de los catalizadores de cada una de las unidades.
c) Análisis de la infraestructura para proveer las cargas y el hidrógeno hacia las tres unidades.
d) Análisis y evaluación del hidrógeno disponible (tanto en lo relacionado a los flujos como a sus niveles de presión).

En la figura 11 se puede apreciar el diagrama original del "pool" de diésel de la refinería, que fue la base para realizar la optimización. Es importante señalar que las unidades U-700-I y U-800-I son plantas gemelas.

Durante la optimización del "pool" de diésel, no solo se consideró el contenido del azufre en las corrientes respectivas, sino también el índice de cetano, las destilaciones de los productos y los contenidos de los compuestos aromáticos. La estabilidad de los diferentes sistemas catalíticos fue calculada con el simulador del proveedor de los catalizadores, que en conjunto con Pemex había realizado varias pruebas de planta piloto y contaba con información del comportamiento industrial de sus catalizadores, pues durante diferentes períodos había sido utilizados en esta refinería de Pemex.

El resultado se observa en la figura 12, donde se destaca lo siguiente:

a) Planta U-700-I
   i. Se modificó (se redujo) la severidad de la carga incrementando casi un 100% el contenido del corte ligero, la turbosina, que tiene una TFE de 528 °K (255 °C) y un contenido de 6 ppm de nitrógeno total, y se redujo el GOLP cuya TFE es de 640 °K (367 °C) y el nitrógeno total es de 356 ppm.
   ii. La calidad del producto se mantuvo constante en 15 ppm, lo que permitió, incrementar en 13,2 m^3/hr (2000 bls/día) la carga hacia la unidad.
b) Planta U-800-I
   i. Se incrementó la severidad de la carga, al aumentar el contenido del corte pesado.
   ii. Se mantuvo el mismo flujo de carga a la unidad.
   iii. Se incrementó en nivel de azufre en el diésel producto de 15 a 25-28 ppm.
c) Planta U-700-II:
   i. Se envió gasóleo de coquizadora hacia la unidad.
   ii. Se mantuvo el mismo flujo de alimentación hacia la planta.
   iii. Considerando los valores obtenidos a lo largo del segundo ciclo con el catalizador másico, se ajustó la calidad del producto a las 8 ppm (promedio obtenido a lo que iba del ciclo de operación).

Los resultados obtenidos con las modificaciones señaladas se visualizan en la tabla 5. Es importante destacar que el consumo de H_2 en Nm^3/m^3 no se incrementó como resultado de los cambios realizados, el aumento en el consumo de H_2 fue proporcional al incremento de la carga a las unidades de proceso.

Para la refinería, la optimización del "pool" de diésel utilizando como pivote el catalizador másico contenido en la Planta U-700-II le permitió, entre otras cosas:

a) Incrementar su rentabilidad en base al diferencial de precios entre

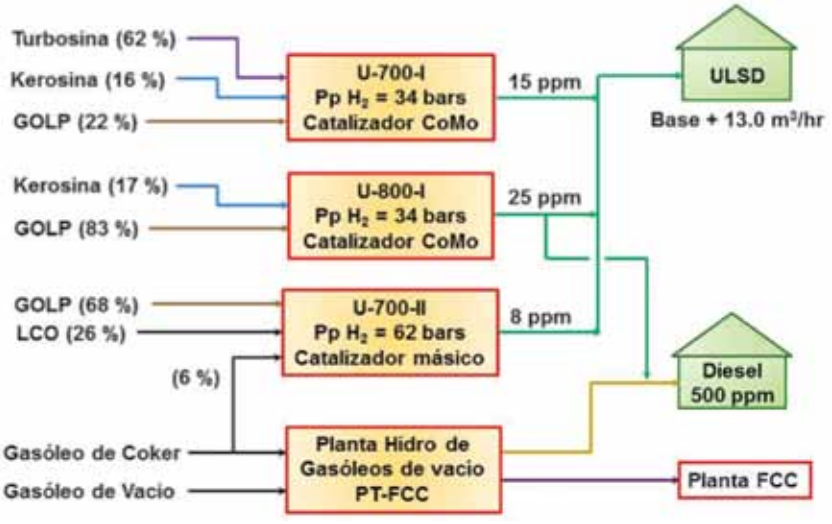

Figura 12. **Diagrama modificado del "pool" de diésel (entre paréntesis el porcentaje volumétrico de cada una de las corrientes que forman la carga respectiva).**

Balance de producción del "pool" de diesel				
Cargas a las unidades			**Caso base**	**Caso modificado**
	U-700-I	(m^3/h)	Base	Base + 13,2
	U-800-I	(m^3/h)	Base	Base
	U-700-II	(m^3/h)	Base	Base
Consumo de hidrógeno		(Nm^3/m^3)	Base	Base
Producción de USLD		(m^3/h)	Base	Base + 13,1
Producción de Pemex c/500 ppm		(m^3/h)	Base	Base - 13,05
Ciclo de vida (meses)	U-700-I	(meses)	Base	Base + 10
	U-800-I	(meses)	Base	Base
	U - 700-II	(meses)	Base	Base

Tabla 5. **Balance volumétrico del primer ciclo de operación del catalizador másico en la Planta U-700-II de la Refinería de Cadereyta.**

el diésel con 500 ppm y el ULSD, ya que la producción de este último aumento en unos 13,2 m^3/hr (2.000 bls/día).

b) Aumento la duración del ciclo de operación de uno de los sistemas catalíticos en aproximadamente un 50%.

c) No hubo un incremento sustancial del consumo de H_2.

La expansión del uso del catalizador másico en el mundo

Dadas sus características funcionales, que lo han situado como el catalizador más activo para las reacciones de hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación y desaromatización que existe en el mercado, que puede ser utilizado en las unidades de hidroproceso sin que estas requieran de ninguna modificación estructural (no inversión) y que puede ser usado en el hidrotratamiento de prácticamente todas las fracciones del petróleo (desde nafta hasta el pretratamiento de las cargas a las unidades de FCC y de hidrocraqueo), le han permito al catalizador másico tener una muy alta penetración en el mercado a pesar de un mayor costo por libra/kg que los catalizadores tradicionales tipo II. En la figura 13 se muestra la evolución que el catalizador másico ha tenido en el mercado desde su aparición en 2001.

La aplicación más amplia del catalizador másico ha sido en la producción del ULSD; sin embargo, ha tenido exitosas aplicaciones con otros objetivos, entre los más importantes:

a) El aumento volumétrico del producto, a través de la mayor saturación de los compuestos mono aromáticos contenidos en la carga.

b) El aumento del índice de cetano.

c) El incremento del flujo de carga a la unidad, más m^3/hr a ser hidrotratados con el mismo volumen de catalizador (mayor espacio velocidad).

d) El incremento en la severidad de las cargas, mayor contenido de LCO o de corrientes de coquizadora.

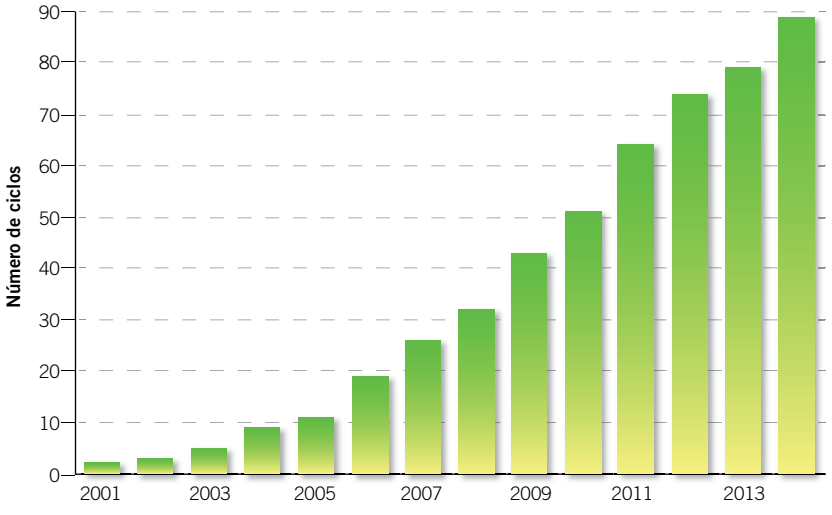

Figura 13. **Penetración del catalizador másico en el mercado mundial.**

Conclusiones

Pemex ha estado produciendo ULSD desde el 2008 con un sistema con base en un catalizador másico. Durante estos 10 años, solo se ha completado un ciclo operativo, el segundo, que inicio en 2013, aún está trabajando adecuadamente.

El sistema catalítico en base al catalizador másico permitió y ha permitido a Pemex la producción de ULSD en una unidad diseñada para producir un diésel con 500 ppm sin que se haya requerido, ninguna modificación de la infraestructura de la unidad, sin modificar la severidad de la carga de diseño y sin una reducción del ciclo operativo.

Por los buenos resultados alcanzados con el sistema catalítico, tanto en lo económico como en lo técnico, es que Pemex ha optado por cancelar el "revamp" de la unidad U-700-II de la Refinería de Cadereyta.

Dadas las características de hiperactividad y estabilidad del sistema catalítico fue posible modificar la estrategia de producción-mezclado del ULSD de la refinería, permitiendo incrementar la producción del ULSD y disminuyendo el consumo de catalizador.

La penetración del sistema con base a un catalizar másico en el mercado ha mantenido un incremento exponencial.

Bibliografía

1. Academy of Albemarle Corporation. Albemarle Hydroprocessing Course, Galveston, Tx, U.S.A.
2. Hugo Flores del Campo (Pemex Refinación, Refinería de Cadereyta, N.L., México), Producción Temprana de DUBA con Nebula: un caso de éxito. LIII Convención Nacional 2013, del Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos (Cancún Quintana Roo, México)

Agradecimientos

Ph. D. Patricia Pérez Romo / Instituto Mexicano del Petróleo (IMP).

Ing. Cirilo Gonzalez Hendrich / Albemarle Corporation.