

Mayor flexibilidad y rentabilidad del nuevo catalizador hidropcesador

Un nuevo catalizador de metal a granel permite actualizar los flujos más difíciles y entregar productos para cumplir con los estándares ambientales y niveles de calidad más altos.

Keith Wilson, Louis Burns y Padmini Lingaraju *ExxonMobil*
Rinus Cerfontain, Bob Leliveld y Barbara Slettenhaar *Albemarle*

Los refinadores han enfrentado, y seguirán enfrentando, numerosos desafíos externos para mantener una operación rentable. Cuatro áreas de interés principales para que los refinadores sigan siendo competitivos, se incluyen: productos de alto valor, reducción de los costos de alimentación, optimización de la capacidad y cumplimiento de regulaciones más estrictas. Mantener un equilibrio entre estos factores clave es fundamental para lograr la rentabilidad. El empleo de tecnología de vanguardia de catalizador de hidropcesamiento puede mejorar la rentabilidad en todas estas áreas de enfoque.

ExxonMobil y Albemarle, a través de una asociación de desarrollo de catalizadores de larga data, han desarrollado en conjunto un gran avance en el hidrotatamiento de catalizadores. Con base en el éxito del catalizador Nebula, la asociación ha comercializado Celestia, un nuevo catalizador de metal a granel que ha demostrado otro cambio en la actividad de hidrotatamiento. El impulso de la actividad de Celestia permite el procesamiento rentable de alimentaciones difíciles con mayor contenido de punto final, nitrógeno y sulfuro, lo que permite un aumento de la capacidad y da lugar a una ganancia de volumen a través de la actividad de saturación aromática. Una ventaja adicional del nuevo catalizador es la creación de valor más allá de la unidad de hidrotatamiento. Por ejemplo, el aumento de la actividad permite el procesamiento de alimentación de ejecución directa más pesada que transforma el gasóleo al vacío (VGO) en diesel, lo que permite.

En los últimos tres años, ExxonMobil y Albemarle han desplegado Celestia junto con Nebula y los catalizadores convencionales en las instalaciones de ExxonMobil en todo el mundo. Las combinaciones cuidadosamente diseñadas de Celestia, que tiene una actividad de dos a tres veces la de los catalizadores convencionales, se desplegaron en configuraciones apiladas con Nebula. La combinación resulta en un aumento significativo de la actividad total en el reactor. La aplicación de estas tecnologías en los hidrotatadores de destilados, así como en los pretratadores de aceite de ciclo ligero (LCO) y de hidrocracker VGO, ha producido rendimientos excepcionales con algunas amortizaciones en un período tan corto de hasta cuatro meses. Sin embargo, la clave para extraer valor de una actividad más alta es comprender cómo se puede aplicar el catalizador para desbloquear el valor a través de la integración.

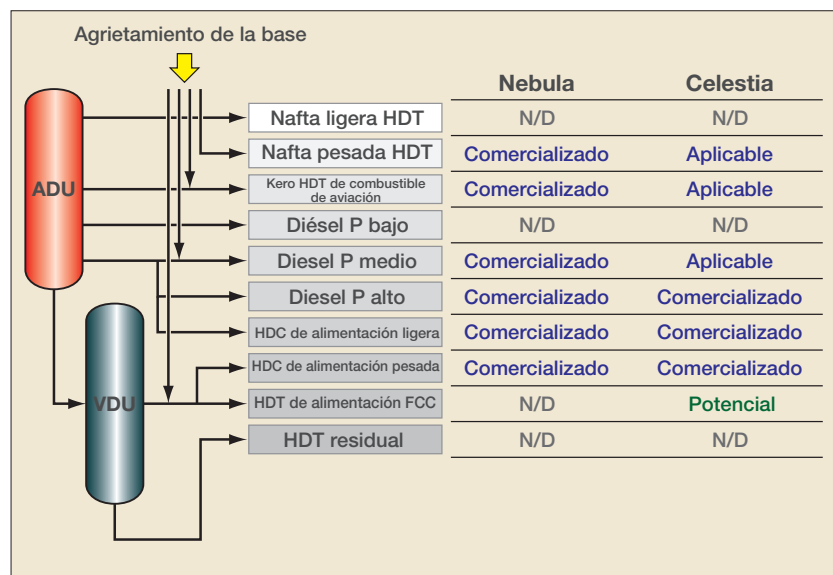


Figura 1 Aplicaciones de Nebula y Celestia

Alimentación al hidrocracker LCO

Ciclo del aceite (30-80 % de la alimentación)

2.5-4 % en peso S
1000-1700 wppm N
API 9-14
695-715 °F T95

VGO (equilibrio de alimentación)

1.2-1.7 % en peso S
160-325 wppm N
API 26-30
700-750 °F T95

Tabla 1

Este artículo presentará estudios de caso para ilustrar las propiedades y el desempeño de Celestia, así como mostrar cómo ExxonMobil maximizó la mejora del margen en un entorno desafiante en una unidad de hidrocracking LCO.

Soluciones versátiles

Celestia y Nebula son soluciones de catalizador versátiles aplicables a muchas plataformas de hidroprocesamiento, desde nafta hasta VGO. ExxonMobil y Albemarle han comercializado Celestia con éxito en el hidrot ratamiento de destilados, el pretratamiento de hidrocracking de alimentación ligera y el pretratamiento de agrietamiento de alimentación pesada (ver **Figura 1**). Cada uno de sus despliegues hasta la fecha se ha basado en configuraciones de carga de catalizadores apilados diseñados cuidadosamente con catalizadores compatibles o Nebula en los refinadores de ExxonMobil en operaciones, ubicados en Europa, Asia-Pacífico y América. La clave para una implementación exitosa es combinar el conocimiento detallado de química de procesos, cinética e ingeniería con una comprensión detallada de las necesidades económicas del refinador.

Para la comprensión química y cinética de los procesos,

la tecnología Stax de Albemarle para el modelado cinético se basa en la comprensión detallada de la ciencia detrás del hidroprocesamiento. Stax aplica este conocimiento para combinar la funcionalidad del catalizador con la ubicación en el sistema de carga de hidroprocesamiento. Esta tecnología permite desarrollar cargas de catalizador detalladas y optimizadas sobre una base funcional por zonas, adaptada para satisfacer los objetivos y tipos de alimentación del refinador, y aplica a plataformas de hidroprocesamiento flexibles.

Desde una perspectiva cinética, Celestia es más efectiva cuando se utiliza en aplicaciones de alta presión. Como tal, las prioridades iniciales de comercialización se han centrado en las aplicaciones de pretratamiento de hidrocracking e hidroprocesamiento de destilados que se benefician de la operación a alta presión parcial de hidrógeno. Dada la actividad volumétrica realmente alta, Celestia ha sido objeto de extensas pruebas de planta piloto para apoyar la expansión de las aplicaciones de la tecnología. Las pruebas han confirmado que su desempeño mejorado también se extiende a la gama de presión media de aplicaciones de hidrot ratamiento.

Celestia ha demostrado una mejora económica de base significativa, derivada de la mejora de las materias primas más severas, aumento de la tasa de alimentación, mayor conversión, mejora de la calidad del producto y dando lugar a nuevas oportunidades de procesamiento, tanto en combustibles como en el servicio de existencias de base de lubricantes. El valor también se ha derivado de cómo la alta actividad puede afectar a las unidades adyacentes. En las siguientes aplicaciones comerciales se enumeran los debates con mayor detalle. Se planean aplicaciones de tecnología adicionales en la configuración de pilas para plataformas de hidroprocesamiento adicionales, incluidos los hidrot ratadores de destilados y los hidrocrackers.

Caso de estudio: hidrocracking de aceite de ciclo ligero

Celestia se ha comercializado en un hidrocracker LCO norteamericano para ofrecer una forma eficiente y alternativa de transformar LCO a combustible de transporte según las especificaciones. El objetivo clave de procesamiento para el uso de Celestia fue aumentar/descongestionar la velocidad de alimentación de la unidad, mejorar la flexibilidad de la alimentación y mejorar el rendimiento y la calidad del destilado.

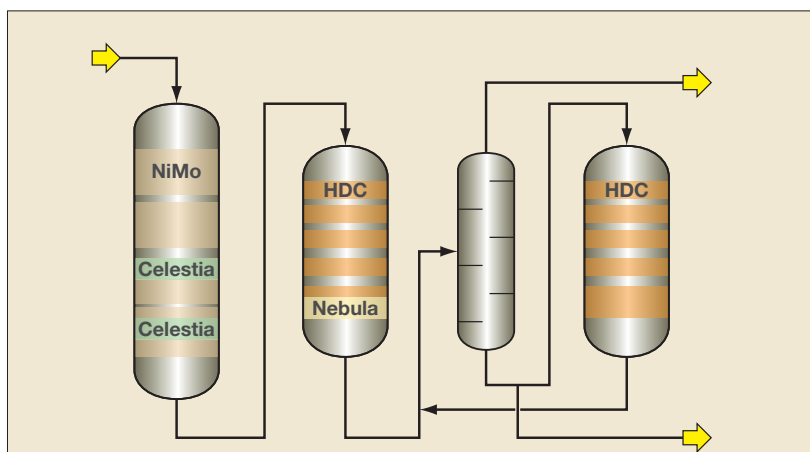


Figura 2 Esquema con la combinación de hidrotratamiento (HDT) e hidrocracking (HDC)

Tanto Celestia como Nebula fueron cargadas en la unidad y la carga de Celestia representa aproximadamente el 26 % de la carga del catalizador del reactor de pretratamiento. La unidad procesa una mezcla de gasóleo de ciclo y gasóleo de calefacción, con las propiedades de alimentación que se muestran en la **Tabla 1**.

Las figuras 2 y 3 ilustran el plan de carga de la pila de Celestia y Nebula, y el aumento progresivo en el uso de catalizadores de metal a granel de alta actividad para el pretratamiento de hidrocracking en ciclos posteriores. El éxito de la tecnología de catalizadores de metal a granel en este servicio ha justificado un constante el aumento en el vol% de carga del 13 % Nebula a casi el 30 % Celestia/Nebula durante cinco ciclos sucesivos y 18 años de operación rentable. Inicialmente, esto se hizo para mitigar el riesgo de agregar un catalizador de metal a granel ya que Nebula era nuevo en el mercado. Sin embargo, ExxonMobil y Albemarle ahora tienen más de 15 años de experiencia comercial en el despliegue y operación de catalizadores de metal a granel. Esto llevó a ExxonMobil a desplegar la cantidad óptima de catalizadores de metal a granel en la unidad.

La ventaja relativa de la actividad de Celestia frente a los catalizadores Nebula en el servicio de hidrocracking de LCO se ilustra en la **Figura 4**, que muestra la descomposición de la saturación aromática (arosat), la hidrodesulfuración (HDS) y la hidrogenación (HDN). Esta ventaja de actividad también es evidente en el desempeño comercial, donde el catalizador ha dado resultados excepcionales en términos de penetración de alimentación desafiada, rendimientos de productos, y calidad del producto.

La actividad de salida gradual de los catalizadores de Celestia se valora de varias formas. La principal es el procesamiento de mayores cantidades de alimentos más difíciles. La unidad de hidrocracking ahora procesa el aceite de ciclo más pesado de FCC, que se logra por el aumento del punto de corte de LCO para aumentar el rendimiento mientras disminuye el rendimiento de los

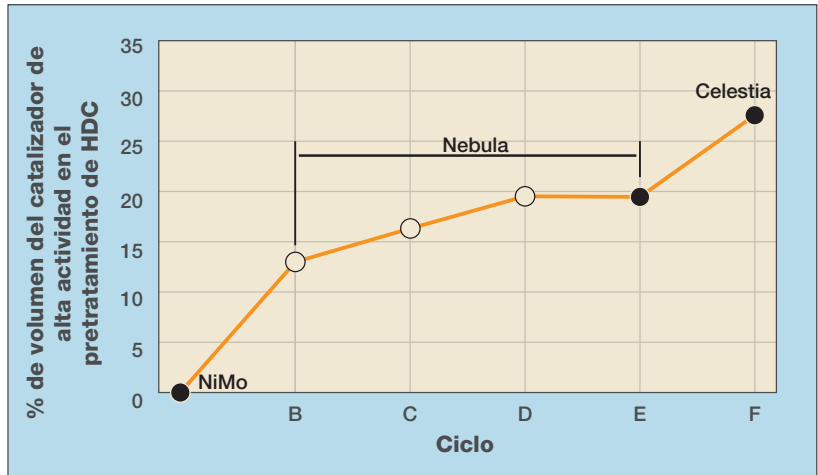


Figura 3 Vol% del catalizador de alta actividad en el pretratamiento de HDC versus el ciclo

fondos de FCC. El hidrocracker es capaz de producir diésel con bajo contenido procesa un mayor volumen de LCO de corte más profundo de la FCC. En este caso particular, el hidrocracker también procesó más VGO de ejecución directa junto con el LCO. La **Figura 5** muestra miles de volúmenes de reactores de aceite de ciclo procesado por longitud de carrera. La **Figura 6** muestra el aumento en la cantidad de volúmenes de reactores de LCO procesados por día. La **Figura 7** muestra que la velocidad de alimentación total (LCO y VGO) también se incrementa en el ciclo actual.

El concepto de Nitrógeno-BBL es la concentración de vol% de las moléculas que contienen nitrógeno en la alimentación multiplicada por el volumen de la alimentación. La **Figura 8** utiliza esta base para comparar el rendimiento en las diversas ejecuciones e indicó que Celestia permitió el procesamiento de más moléculas que contienen nitrógeno por día para mejorar la funcionalidad de hidrocracking de la unidad de proceso.

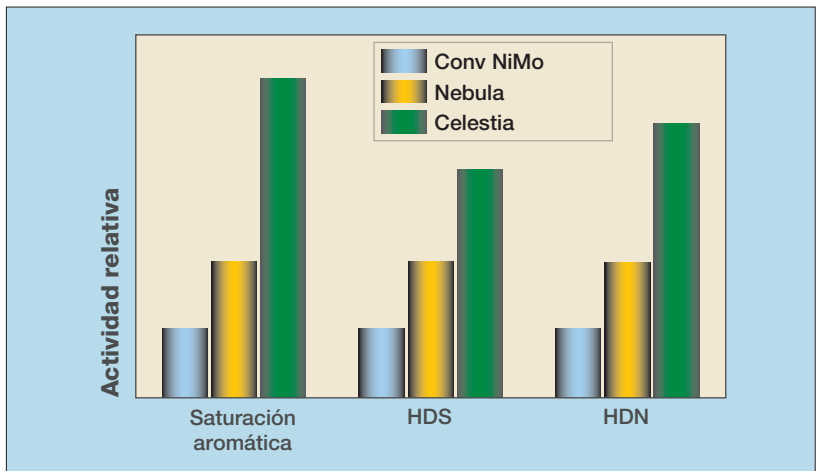


Figura 4 Ventaja de la actividad de Celestia frente a Nebula y catalizadores convencionales de NiMo

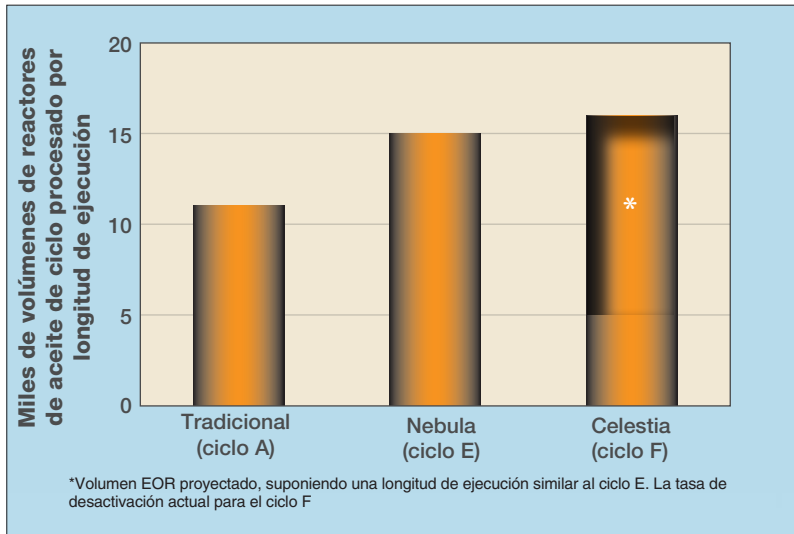


Figura 5 En una longitud de ciclo dada, Celestia permite al reactor procesar más alimentación total

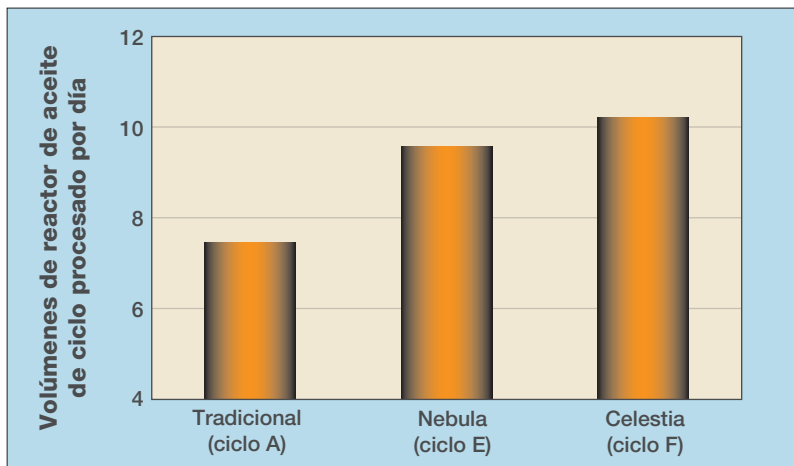


Figura 6 Celestia permite procesar una mayor cantidad de LCO

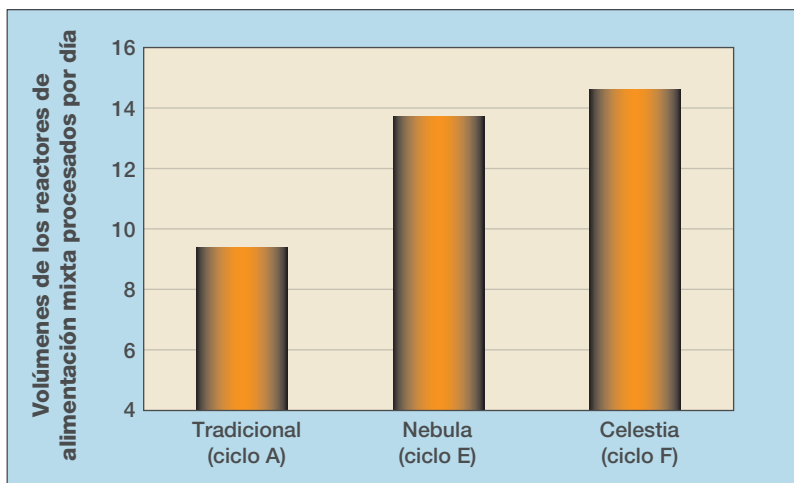


Figura 7 Más alimentación mixta procesada en el ciclo F en comparación con otros sistemas de catalizadores

Celestia permite ejecutar alimentaciones difíciles con ventajas de precio

Propiedad de alimentación	Delta (ciclo E F)
API	-1.8°
Alimentación N	+67 wppm
T95	+11°F
T98	+14°F

Tabla 2

Las figuras 5 a la 8 y la Tabla 2 muestran que incluso cuando se procesan alimentaciones más difíciles con un mayor punto final de LCO, una mayor densidad de alimentación y un mayor contenido de nitrógeno en las alimentaciones, la actividad de Celestia podría ir aún más allá y aumentar la tasa total de alimentación a un deslizamiento de nitrógeno constante. El azufre del producto medido en el corte de diésel después del reactor de pretratamiento fue inferior a los resultados del ciclo anterior (ver la figura 9).

A pesar de un aumento en la velocidad de alimentación y de la gravedad de la alimentación, la temperatura ponderada de lecho (WABT) normalizada para Celestia es menor en comparación con dos cargas anteriores con Nebula (ciclos D y E). La Figura 10 muestra el incremento normal de WABT desde el inicio, lo que indica que la desactivación observada para Celestia no es diferente a los ciclos anteriores.

Los impulsores económicos para procesar flujos difíciles se destacan en la Tabla 3. Es notable que Celestia permitió un aumento de volumen significativo además de poder procesar EP LCO más alto. En este ejemplo, la recuperación de la inversión en este catalizador fue de menos de cuatro meses con una operación rentable sostenida durante más de cuatro años.

Adición de Celestia a la cata:

Celestia es rentable en un ~ período de amortización de cuatro meses

- + Tasa de aceite de ciclo
- + Tasa de ejecución directa
- + HDN
- + Fuentes de oportunidades
- + Arosat/aumento de volumen
- ~ Recuperación de la inversión en cuatro meses

Tabla 3

El sistema de lyst condujo a un aumento significativo de la actividad de saturación aromática, con aumentos en la eliminación de heteroátomos (azufre y nitrógeno). Su despliegue es exitoso, con un beneficio económico significativo, como se describe en el estudio de caso anterior, en particular por las siguientes métricas:

- Producción habilitada tanto de mayores velocidades de alimentación como de alimentación mixta más desafiante
- Celestia aumentó la actividad total de HDS en el reactor de pretratamiento en más del 30% en comparación con el ciclo anterior
- Celestia permitió una estrategia de operación de unidades diferentes, con un alto HDS y HDN en el pretratamiento que permitió reducir la gravedad de la conversión en los reactores de aguas bajas, con aumentos en el rendimiento del destilado
- Se mejoraron las calidades de los productos destilados y se logró un aumento significativo del volumen (un aumento de la densidad de casi 2 ° API)
- La estabilidad de Celestia igualó la de los catalizadores soportados por conversión ubicados en el mismo lugar que los reactores. Su estabilidad de actividad se mantuvo durante más de tres años de funcionamiento.

Caso de estudio: hidrocrackeo de alimentación pesada

Celestia proporciona beneficios similares a los del caso anterior en composiciones de alimentación

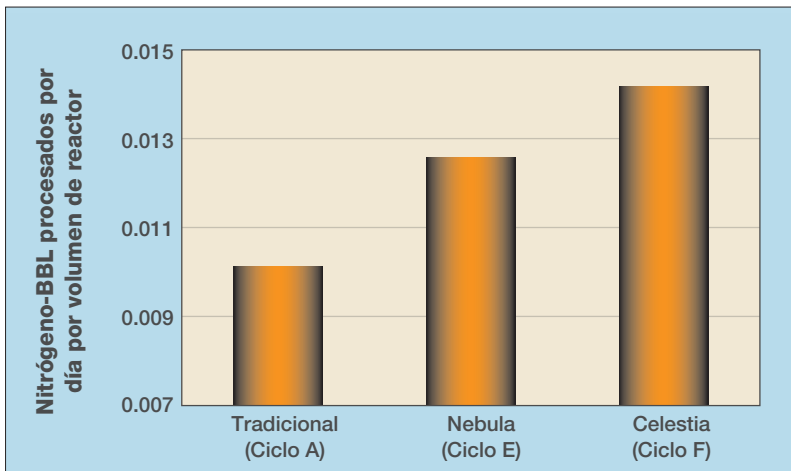


Figura 8 Cantidad significativamente mayor de alimento N procesado con Celestia

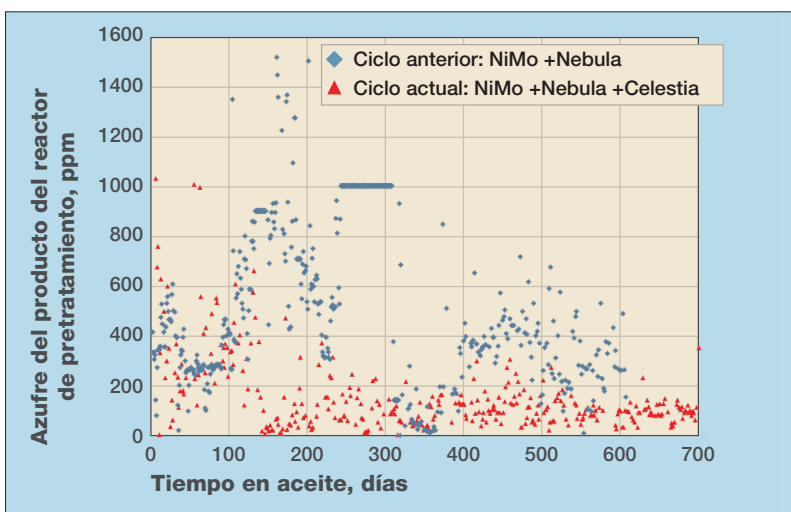


Figura 9 El deslizamiento de azufre en la corriente de salida de la sección de pretratamiento es significativamente menor en el ciclo F (ciclo actual) con Celestia en comparación con el ciclo E (ciclo anterior) a pesar de una alimentación más alta de N

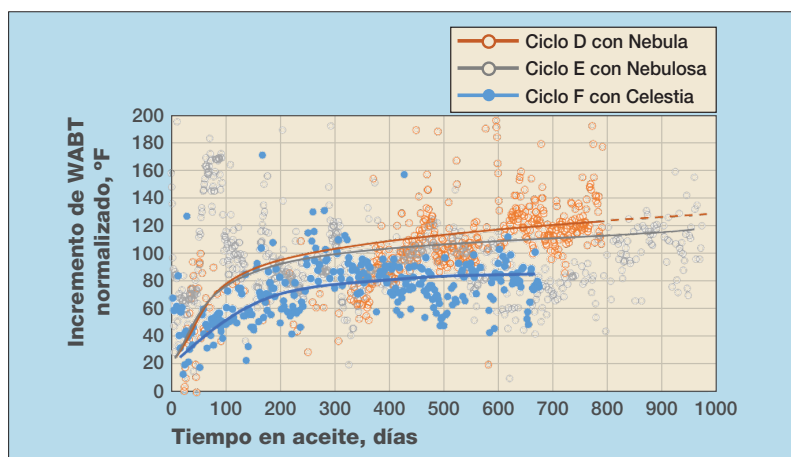


Figura 10 El WABT de pretratamiento general es el más bajo para la operación de Celestia

más pesadas. Una carga apilada de Celestia y Nebula cargó, en la sección de pretratamiento, un hidrocraqueador de alimentación pesada de un solo paso, procesando una mezcla desafiante de VGO virgen y coquizador de alto punto final para producir combustibles y alimentación del craqueador a vapor. La carga de volumen de Celestia y Nebula se evaluó para equilibrar la permanencia dentro del proceso de la unidad y las restricciones de ingeniería, al tiempo que se garantiza que el despliegue genere un retorno atractivo. El desempeño y la economía del hidrocraqueo se evaluaron con el uso de tecnología avanzada de modelado cinético de hidroprocesamiento para optimizar las divisiones y ubicaciones de carga del catalizador Celestia, Nebula y NiMo soportado. El reactor de pretratamiento de la unidad estaba cargado con aproximadamente el 30% de Celestia/Nebulosa. El despliegue de Celestia fue una primera aplicación; Nebulosa había sido parte de cargas anteriores del reactor. La incorporación de Celestia produjo beneficios de alto desempeño para la unidad.

- La velocidad de alimentación de un coquizador VGO altamente desafiante se maximizó durante la mayor parte del ciclo
- Deslizamiento de nitrógeno reducido de 50-70 ppm a 10-20 ppm
- La conversión de unidades aumentó con mayores rendimientos de nafta, diésel y jet
- Calidades del producto mejoradas, mayor cetano diesel y punto de humo de chorro
- Una mayor recuperación del calor condujo a una reducción en la cocción de pieles y a un ahorro de energía significativo
- La estabilidad del catalizador tanto de Celestia como de Nebula coincidía con los catalizadores soportados, con una duración del ciclo que cumplía con la duración prevista y, al mismo tiempo, con altos niveles de desempeño.

Consideraciones para implementar Celestia

Los catalizadores de alta actividad darán como resultado una mayor liberación de calor del lecho. El aumento de la temperatura se puede mitigar al controlar la cantidad de Celestia cargada por lecho y aumentando los flujos de gas de temple por encima del lecho de Celestia para reducir la temperatura de entrada, o por debajo del lecho para reducir la temperatura de salida. El aumento de la temperatura del lecho se puede recortar mediante la mezcla de Nebulosa y Celestia en lechos individuales. Una carga combinada puede ser una solución catalizadora óptima para maximizar la oportunidad de margen mientras cumple con las limitaciones operativas. Alternativamente, la división de la carga de Celestia entre lechos adyacentes permite una capacidad de enfriamiento adicional para gestionar el balance de calor del reactor.

Celestia ofrece una excelente funcionalidad de saturación y, en particular, una actividad de saturación aromática excepcional. Con aumento de la saturación la actividad aumenta el consumo de hidrógeno. Asegurar

la disponibilidad de hidrógeno suficiente y la capacidad adecuada del compresor de hidrógeno de reposición es clave para lograr las mejoras de desempeño.

Celestia es más pesado y por lo tanto carga a una densidad a granel más alta que los catalizadores soportados convencionales. Su inclusión aumentará la carga mecánica en los interiores del reactor, como la rejilla de soporte del catalizador, los haces asociados y el colector de salida. El aumento de las tensiones mecánicas debe evaluarse antes del despliegue.

Celestia se suministra como un extruido de cuadrilobulo de 1,5 mm de diámetro, con opciones para un cuadrilobulo de 2 mm de diámetro que estará disponible en breve. La caída de presión del proceso en un lecho de Celestia será comparable a otros catalizadores soportados de tamaño y forma similares.

Arranque y salida de línea comparables a los procedimientos de catalizador de soporte

A pesar de la significativa diferencia de actividad de Celestia con respecto a los catalizadores tradicionales, el procedimiento de puesta en marcha y activación es similar a los catalizadores de óxidos metálicos soportados, con el objetivo de convertir los óxidos en la forma más activa, los sulfuros metálicos. Los pasos de procedimiento requeridos para activar el catalizador son similares a los que se practican comúnmente para activar catalizadores soportados. Una diferencia notable es que la absorción estequiométrica de azufre requerida para sulfurarlo adecuadamente es aproximadamente el doble que para la mayoría de los catalizadores soportados. El aumento de la absorción de azufre del catalizador requiere tiempo adicional para sulfurar completamente el catalizador. El procedimiento de activación del catalizador Celestia se comercializa con éxito en unidades que utilizan pilas de catalizadores que comprenden Nebula y NiMo.

El procedimiento de puesta en marcha también se ajusta a la práctica estándar de la industria para procesar los alimentos vírgenes y evitar las altas temperaturas durante los tres primeros días en la corriente después de que se complete la activación. Es recomendable realizar la transición al procesamiento de alimentos altamente reactivos o de punto de gama alta en etapas. La estadificación de la alimentación ayuda a controlar la liberación de calor del ciclo temprano durante la fase de salida temprana de la línea. Para VGO u otras mezclas de alimentación pesadas, puede ser aconsejable organizar la introducción de la alimentación, priorizando las alimentaciones de punto final inferior y terminando con las alimentaciones de punto final más alto. Los VGO de alimentación por etapas son un medio de proteger los sitios altamente activos de Celestia de una desactivación excesiva al eliminar los bordes del catalizador en un proceso planificado y medido.

Conclusión

El catalizador Celestia en una carga de catalizador cuidadosamente diseñada ofrece múltiples oportunidades para maximizar la ventaja de procesamiento. Para explotarlo al máximo, se debe considerar cómo monetizar la actividad, no solo en la unidad, sino más allá de los límites de la batería e incluso más allá del límite de la refinería. La evaluación del catalizador debe incluir la satisfacción de las necesidades de la unidad individual, como la duración del ciclo, los objetivos de calidad del producto, la velocidad de alimentación, etc. La ventaja externa a menudo puede ser más significativa para la economía operativa, por ejemplo, la eliminación de restricciones en la selección de crudo, lo que permite mejores oportunidades de mezcla de combustibles y una mejor calidad del alimento para las unidades de exportación a menudo tiene ventajas significativas. Varios ejemplos clave son:

- Celestia ofrece una actividad catalizadora HDS/HDN/HDA ultra alta que puede permitir que un hidrocraqueador de alimentación ligera cumpla con múltiples objetivos de desempeño. Un mayor desempeño de HDS/HDN en el reactor de pretratamiento puede permitir que el proceso opere en modo de desconversión al reducir la severidad del reactor de craqueo, lo que conduce a un mayor rendimiento de diesel / chorro y un producto cetano mejorado. La mejora del cetano cambiará la forma en que la refinería puede mezclar moléculas bajas de cetano en la reserva de diesel y podría permitir una mayor producción de volumen de diesel de la refinería.
- Agregar Celestia a un reactor puede permitir que otros catalizadores como de-met, la trampa de arsénico u otros componentes de mejora de márgenes se carguen conjuntamente sin perder la funcionalidad HDS y HDN. Celestia ofrece el mismo beneficio que tener un reactor adicional, o ahorrar en el costo de capital de agregar un reactor adicional.
- Las unidades de hidroprocesamiento que operan con restricciones de punto de enturbiamiento de diesel estacional pueden beneficiarse al cargar Celestia. Su alta actividad de HDS y HDN puede ayudar a liberar espacio en el reactor y permitir un proceso de desparafinado (como MIDW de ExxonMobil) para que se incorporen al mismo reactor.

Una carga de Celestia puede permitir mejoras significativas en la longitud del ciclo al procesar una alimentación determinada. El cambio de baja planificación. La capacidad de procesamiento de Celestia puede extender de forma significativa el tiempo de ejecución de una unidad

de hidroprocesamiento e incluso eliminar el apagado de una unidad al permitir que la unidad pase al siguiente ciclo de planificación.

Durante los 15 años transcurridos desde que se comercializó por primera vez, la tecnología Nebula se ganó la reputación de ser una excepcional solución catalizadora de hidrocrqueo. Con la introducción de Celestia en la cartera de catalizadores de ExxonMobil y Albemarle, las oportunidades se vuelven más amplias, más penetrativas y más productivas, lo que da lugar a nuevos horizontes en la capacidad de hidroprocesamiento y el logro de márgenes. Ya sea que eso implique la actualización de alimentos más difíciles y rentables, la producción de productos que cumplan con los estándares ambientales cada vez más estrictos o la habilitación de niveles más altos de calidad del producto, con la ventaja de actividad de Celestia es posible transformar una unidad de hidroprocesamiento y permitir una mayor rentabilidad comercial.

Los autores agradecen la valiosa contribución a este artículo de Jesse McManus (ExxonMobil) y al descubrimiento y desarrollo de Celestia por Stu Soled (ExxonMobil), Sal Miseso (ExxonMobil), Bob Oogjen (Albemarle), Ron Staadegaard (Albemarle) y Jacco Koch (Albemarle).

STAX es una marca de Albemarle.

Keith Wilson es un asociado distinguido de ingeniería con ExxonMobil.

Louis Burns es Gerente de licencias globales, catalizadores y licencias con ExxonMobil.

Padmini Lingaraju es desarrollador de mercado, catalizadores y licencias con ExxonMobil.

Rinus Cerfontain es Asesor de tecnología, Tecnología de combustibles limpios con Albemarle.

Bob Leliveld es Director de negocios globales, Tecnología de combustibles limpios con Albemarle.

Barbara Slettenhaar es Gerente de negocios globales, Tecnología de combustibles limpios con Albemarle.

LINKS

Más artículos de: [ExxonMobil Catalysts and Technology Licensing](#)