



Celestia™ 加氢处理催化剂

ExxonMobil

动力, 与你我同在

全新的加氢处理催化剂, 带来更高灵 活性及更强盈利能力

技术文章

全新体相金属催化剂Celestia, 可用于解决更难处理的进料,
并使产品满足环保标准并达到更高质量水平

Keith Wilson、Louis Burns 和 Padmini Lingaraju ExxonMobil (埃克森美孚)
Rinus Cerfontain、Bob Leliveld 和 Barbara Slettenhaar Albemarle (雅宝)

技术文章

为保持运营盈利能力，炼厂始终都面临着众多形形色色的外部挑战。炼厂保持竞争力的四个要点包括：最大化高价值产品产出、降低原料成本、优化产能以及满足更严格的法规要求。平衡这些关键因素对于实现盈利至关重要。采用领先的加氢处理催化剂技术，可以针对上述要点提高盈利能力。

基于长期的催化剂开发合作伙伴关系，埃克森美孚和Albemarle (雅宝) 在加氢处理催化剂领域作出进一步突破：在Nebula催化剂的成功基础之上，两家公司共同实现了体相金属催化剂Celestia的商业化，迈出加氢处理领域的又一大步。借助Celestia的高活性，使处理终馏点更高、氮或硫含量更高的难以处理的原料并实现盈利成为可能；也能使产能提高，并通过芳烃饱和途径实现更高体积收率。Celestia催化剂还具有附加优势，超越了加氢处理装置本身的价值。例如，更高的活性使其能够处理直馏重质原料，将减压蜡油 (VGO) 升级为柴油，从而允许将渣油导入 FCC。

过去三年多以来，除Nebula和传统催化剂之外，埃克森美孚和Albemarle (雅宝) 已在埃克森美孚位于全球各地的工厂应用了Celestia催化剂。因Celestia活性是传统催化剂的两到三倍，所以Celestia的催化剂组合都经过精心设计，与Nebula一起通过堆叠方式进行部署。该组合显著提升了反应器中的总活性。这些技术在馏分油加氢处理器以及轻质循环油 (LCO) 和减压蜡油加氢裂解装置预处理器领域的应用，已带来非凡的回报，某些案例在短短四个月内就基本收回投资。然而，通过更高活性来产生更高价值的关键是要了解如何应用这一催化剂进行一体化整合。本文将介绍一些案例研究来说明Celestia的产品特性和性能表现，并展示埃克森美孚如何在充满挑战性的环境中，帮助轻质循环油加氢裂解装置实现利润最大化方面的改进。

图 1 Nebula和Celestia的应用

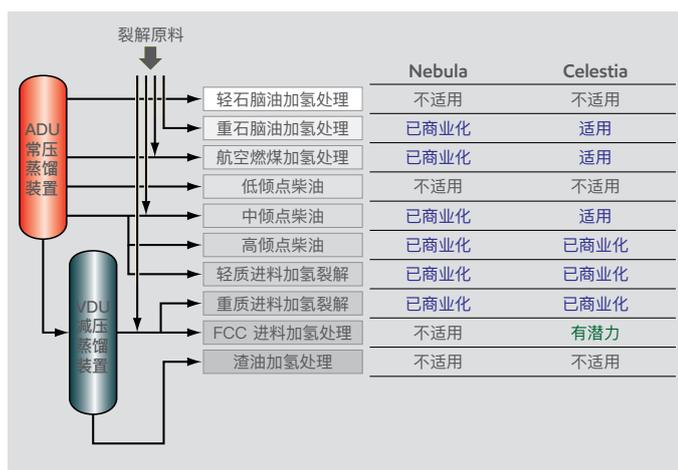


表 1

轻质循环油加氢裂解装置进料	
循环油 (进料的30–80%)	减压蜡油 (进料平衡)
2.5–4 wt% S硫含量	1.2–1.7 wt% S
1000–1700 wppm N氮含量	160–325 wppm N
9–14 API	26–30 API
695–715°F T95	700–750°F T95

用途广泛的解决方案

Celestia和Nebula是用途非常广泛的催化剂解决方案，适用于从石脑油到减压蜡油的多种加氢处理平台。埃克森美孚和Albemarle (雅宝) 已在馏分油加氢处理、轻质进料加氢裂解预处理和重质进料加氢裂解预处理中成功实现 Celestia的商业化 (参见图 1)。到目前为止，在埃克森美孚位于欧洲、亚太和美洲的炼厂每一次部署使用Celestia，都是通过精心设计，与载体型催化剂和/或Nebula一起采用堆叠方式配置。成功部署的关键就是要将详细的工艺化学、动力学和工程知识与对炼厂经济需求的深入了解进行有机结合。

通过对于工艺化学和动力学了解，Albemarle (雅宝) 的Stax动力学建模技术依赖于对加氢处理科学的详细了解。Stax应用此知识将催化剂功能与加氢处理装填系统中的位置进行匹配。此技术支持在功能区的基础上，开发详细和优化的催化剂装填方案，提供定制服务以满足炼厂的目标和进料类型，并灵活适用于各类加氢处理平台。

从动力学的角度看，Celestia在高压应用中使用最为有效。因此，初始商业化的重点集中于加氢裂解预处理和馏分加氢处理应用，这些应用均属于高氢分压下的操作。鉴于其容积活性非常之高，Celestia已经进行了广泛的中试工厂测试，以期进一步扩展应用范围。测试表明，它的确能够用于中等压力范围的加氢处理应用。

Celestia已表现出显著的基本经济性改进，这些改进不仅来自于升级更难处理的原料、提高进料流量、提高转化率、改进产品质量，和/或在燃油和润滑油基础油加工领域实现新的工艺处理机遇。其高活性对于相邻装置的影响也带来了价值。以下商业应用案例中列出了更详细的内容。其他加氢处理平台也规划了该技术在堆叠配置中的更多应用，包括馏分油加氢处理和加氢裂解装置。

案例研究:轻质循环油加氢裂解

Celestia已在北美轻质循环油 (LCO) 加氢裂解装置中实现商业化, 提供了高效的替代方案来将轻质循环油升级为符合规格的运输燃料。使用Celestia的主要工艺目标是提高装置进料率/消除进料率瓶颈、提高进料灵活性和提高馏分油收率和质量。

此装置为Celestia和Nebula共同装填, Celestia装填量约占预处理反应器催化剂总装填量的26%。装置处理循环油和加热油的混合物, 进料属性如表1所示。

图2和3显示Celestia和Nebula堆叠装填方案, 以及在随后周期中加氢裂解预处理使用高活性体相金属催化剂的递增情况。体相金属催化剂技术在此装置服务的成功, 证明了装填体积百分比在五个连续周期内和18年盈利经营中, 从13%的Nebula到近30%的Celestia/Nebula的稳步增加的合理性。起初, 鉴于Nebula新上市, 这样做是为了缓解添加体相金属催化剂的风险。但是, 现在埃克森美孚和Albemarle (雅宝) 已在部署和操作体相金属催化剂方面拥有超过15年的经验。这使埃克森美孚可以在装置中部署适量的体相金属催化剂。

图 2 加氢处理 (HDT) 与加氢裂解 (HDC) 组合的示意图

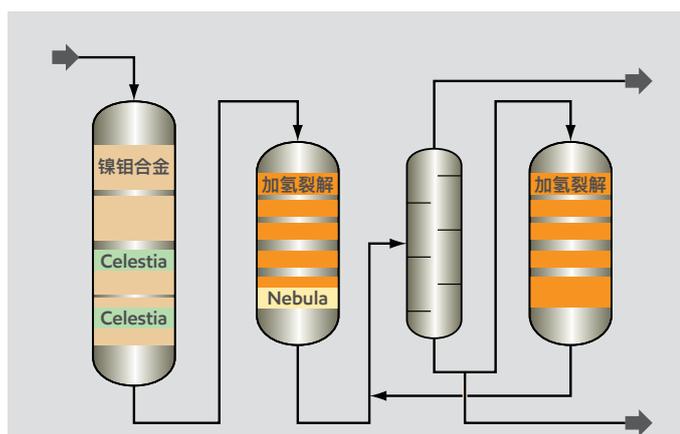


图 3 加氢裂解预处理与运行周期中高活性催化剂的体积百分比

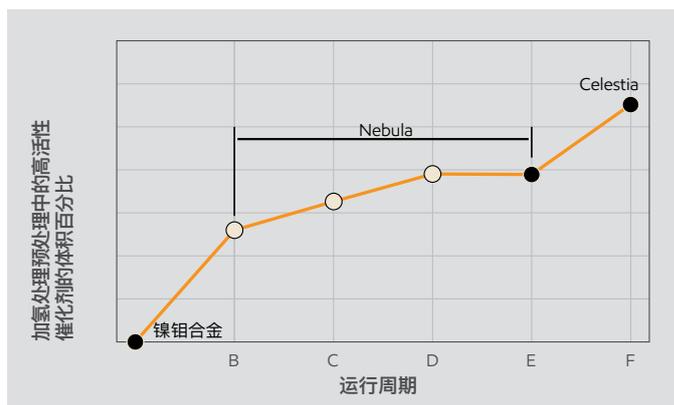


图4说明Celestia在轻质循环油加氢裂解过程中相对于Nebula的活性优势, 显示了芳烃饱和 (Arosat)、加氢脱硫 (HDS) 和加氢脱氮 (HDN) 的详细情况。此活性优势的商业表现也很抢眼, 其中该催化剂在具有挑战性的掺混进料、产品收率和产品质量方面展现了出色的能力。

Celestia催化剂出众的活性以多种方式提供价值。其中最主要的价值是处理更大数量的更难以处理的原料。加氢裂解装置现在处理来自 FCC 的重质循环油, 这是通过提高轻质循环油分馏切割点来增加收率, 同时减少 FCC 尾油收率来实现的。加氢裂解装置能够生产符合规格的超低硫柴油 (ULSD), 同时处理来自 FCC 的更大量、更深切割点的轻质循环油。在此特定案例中, 加氢裂解装置还处理了更多直馏减压蜡油以及轻质循环油。图5显示每个运行周期处理的数千个反应器当量体积的循环油。图6显示每天处理的轻质循环油的反应器当量体积数量的增加。图7显示当前循环中的总进料率 (轻质循环油和减压蜡油) 也相应提高。

氮-BBL的概念是进料中含氮分子的体积浓度百分比乘以进料的体积。图8使用此作为基础来比较各次运行中的表现, 表明了Celestia每天可以处理更多含氮分子, 以加强处理装置的加氢裂解能力。

图 4 Celestia相对于Nebula和传统镍钼合金催化剂的活性优势

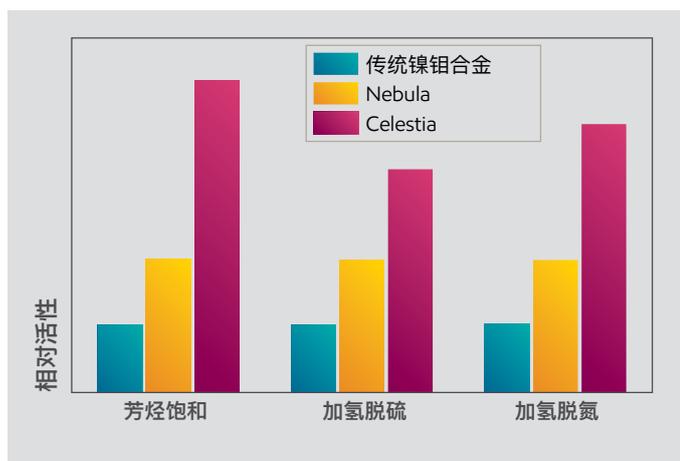


表 2

Celestia支持加工难以处理、但更便宜的进料	
进料属性	增量 (运行周期 E → F)
API	-1.8°
进料N	+67 wppm
T95	+11°F
T98	+14°F

图5至8和表2表明，即使在处理具有更高终馏点的循环轻质油、更高进料密度和更高进料氮含量的难以处理的进料时，Celestia的活性也可以进一步提升，并在稳定的脱氮率下提高总进料率。预处理反应器之后分馏的柴油中测量到的产品硫含量低于前一运行周期的结果（参见图9）。

尽管进料率和进料密度提高，Celestia的标准化加权平均床温（WABT）与前两次使用Nebula装填的床温（运行周期D和E）相比更低。图10显示，以标准化WABT增量为基准，观察到的Celestia失活与前面的运行周期相比没有差别。

表3

Celestia在四个月左右就收回了投资	
+	循环油率
+	直馏率
+	加氢脱氮
+	机会进料
+	芳烃饱和/体积膨胀比例
~	四个月投资回收期

表3中突出显示，处理那些难以处理的进料，能够带来经济收益。值得注意的是，除了能够处理更高终馏点的轻质循环油外，Celestia还能够显著提高体积膨胀比例。在此示例中，此催化剂的投资回收期不到四个月，并连续四年以上实现盈利。

向催化剂系统添加Celestia大幅提高了芳烃饱和和活性，并加强了杂环原子（硫和氮）的脱除。其部署已取得成功，如上面的案例研究所述，经济效益显著，以下指标尤为明显：

- 同时支持处理更高的进料量和更具挑战性的混合进料
- 与前一运行周期相比，Celestia将预处理反应器中总的加氢脱硫活性提高了30%以上
- Celestia实现了多样的装置运行策略，预处理中的加氢脱硫和加氢脱氮，使得下游反应器中的转化苛刻度有所降低，从而提高馏分油收率
- 提高了馏分产品质量，并实现更高的体积膨胀比例（接近2°的API密度提升）
- Celestia的稳定性已达到相同反应器床中传统负载型催化剂的稳定性。在超过三年的运行中，一直保持着活性的稳定。

案例研究: 重质进料加氢裂解

Celestia在处理重质进料组分时提供了与前一案例相似的收益。将堆叠装填的Celestia和Nebula装填到一套单循环重质进料加氢裂解装置的预处理部分，来加工由高馏点油与焦化蜡油混合的具有挑战性的进料，产出燃料油和蒸汽裂解原料。通过评估Celestia和Nebula的装填体积，以实现在装置工艺和工程限制之内保持平衡，同时能够产生具有吸引力的投资回报。通过使用高级加氢处理动力学建模技术来评估加氢裂解装置性能和经济性，优化Celestia、Nebula和负载型镍钼合金催化剂装填比例和装填分布。该装置的预处理反应器中装填有大约30%的Celestia/Nebula。Celestia装填是首次应用；Nebula则是先前反应器装填物的一部分。添加Celestia为该装置带来了性能上的高收益。

- 在大多数运行周期中，帮助将具有很高挑战性的焦化减压蜡油的进料量实现了最大化
- 氮脱除率从50-70ppm减至10-20ppm
- 装置转化率提高，石脑油、柴油和航空燃油的收率更高
- 产品质量提高，柴油的十六烷值和航空燃油的烟点更高
- 提高了热回收能力，减少了炉内燃烧并大幅节约能源
- Celestia和Nebula的催化剂稳定性均达到负载型催化剂的水平，运行周期长度达到预期时长，同时保持高性能。

应用Celestia的注意事项

高活性催化剂将导致更高的反应床热量释放。温度升高可通过以下方式缓解：控制Celestia在每个反应床装填的量，并增加Celestia反应床上方的急冷气流量来降低入口温度，或增加床下方的急冷气流量来降低出口温度。床温度升高可通过在单个反应床中组合装填Nebula和Celestia来控制。组合装填可以成为在帮助实现最大化盈利机会的同时，满足操作限制的上佳催化剂解决方案。或者，将Celestia反应床分割为相邻床层，以便添加额外的急冷气冷却能力，从而管控反应器的热平衡。

Celestia提供了出色的饱和功能，特别是出色的芳烃饱和和活性。更高的芳烃饱和和活性伴随更高的氢消耗。保证充足的氢供应和足够的补氢压缩机运行能力是实现性能改进的关键。

Celestia更重，因此会装填到比传统负载型催化剂更高的堆积密度。装填之后，将会增加反应器内部件的机械载荷，例如催化剂支撑格栅、关联的梁和出口收集器。应该在装填之前对将要提高的机械应力进行评估。

Celestia以1.5mm直径的四叶状挤出物的形式提供，很快将可以提供2mm直径的四叶状规格。Celestia床中的工艺压降与其他相似尺寸和形状的负载型催化剂相当。

与负载型催化剂相当的开工和活化

尽管Celestia在活性方面与传统催化剂有显著差异，但在开工和活化程序上与负载型金属氧化物催化剂类似，目的都是将氧化物转化为活性最高的形式，即金属硫化物。活化催化剂所需的程序步骤与通常用于活化负载型催化剂的步骤类似。一个显著的差异在于，将其充分硫化所需的化学计量硫吸收量大约为大多数负载型催化剂的两倍。增加的催化剂硫吸收量需要额外时间来将催化剂完全硫化。Celestia催化剂活化程序，已在包含Nebula和镍铝合金催化剂堆叠的装置中，成功实现商业化。

开工程序也按照行业标准实践来进行，在活化完成后的前三天在线运行中只处理纯新进料，并避免产生高温。建议分阶段过渡到处理高活性或高馏点的进料。分阶段选择进料有助于控制早期活化阶段中的运行周期早期的热量释放。对于减压蜡油或其他重质混合进料，建议可分阶段引入进料，优先处理低馏点进料，最后处理高馏点进料。减压蜡油的分阶段进料，是对Celestia高活性位点的一种有计划的和可测量的保护过程，避免由于对催化剂脱边 (de-edging) 而使其过度失活。

图 5 在给定的运行周期长度下，Celestia使反应器能够处理更多总进料

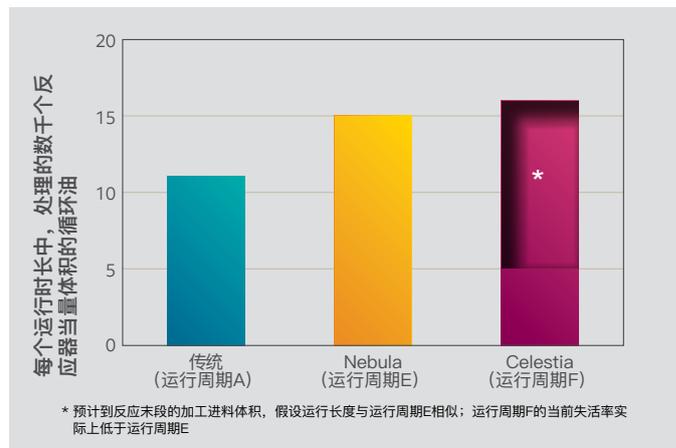


图 6 Celestia支持处理大量的轻质循环油

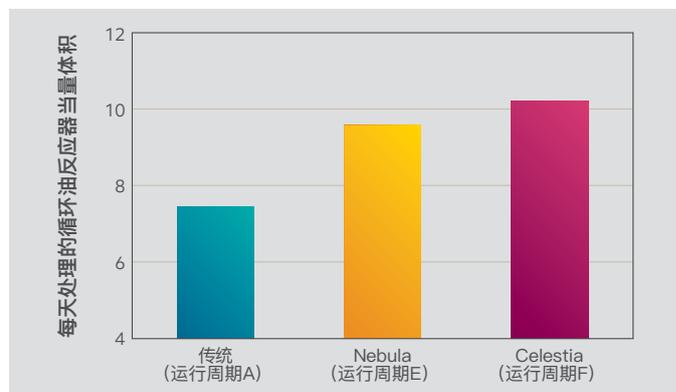
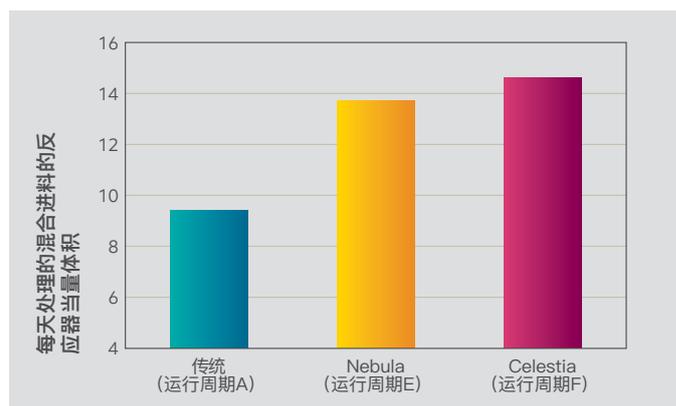


图 7 与其他催化剂系统相比，运行周期F中处理的更多混合进料



结论

经过精心的装填设计Celestia催化剂能够提供多重机会来提升工艺优势。为了充分发挥其优势，必须考虑如何利用催化剂高活性来盈利，不只局限于本装置中，还要在超越加氢处理界区的范围，甚至超越整个炼厂的范围内进行考量。对该催化剂的评估应包括是否满足单个方面的需求，例如运行周期长度、产品质量目标、进料量等。外部优势对运营经济性而言往往会更加重大，例如摆脱原油选择的束缚，实现燃油混合机会的改善，而改进产品产出装置的进料质量往往也具有显著的优势。几个重要示例包括：

- Celestia提供加氢脱硫/加氢脱氮/加氢脱芳的高催化剂活性，可使轻质进料加氢裂解装置满足多重性能表现目标。预处理反应器中加氢脱硫/加氢脱氮性能的提高可以使该工艺通过降低裂解反应器的苛刻度而在不转化模式下运行，从而提高柴油/航空燃油收率并改善产物十六烷值。改进的十六烷值将改变炼厂将低十六烷值分子混合到柴油池中的方式，并且可以使炼厂的柴油产量更高。
- 向反应器添加Celestia可以支持共同装填其他催化剂，例如脱金属、吸砷剂或其他提高利润的组分，且不损失加氢脱硫和加氢脱氮功能性。Celestia可以提供与安装额外反应器相同的收益，或者节省安装添加额外反应器所需的投资成本。
- 运行时有季节性柴油浊点限制的加氢处理装置可以通过装填Celestia而受益。其加氢脱硫和加氢脱氮活性之高，可以帮助释放出反应器空间，可以将脱蜡工艺（如埃克森美孚的MIDW）纳入到同一反应器内。

Celestia在处理给定的进料时，可以显著改进运行周期长度。为更换催化剂而进行加氢处理装置检修是一个复杂、高成本的计划过程。大多数装置按照与其他装置停车计划相互协调的运行周期长度运行。Celestia处理能力可以显著延长加氢处理装置的运行时间，甚至可以免除装置停车，使该装置直接衔接到下一个计划运行周期。

Nebula 技术从初次商业化至今，已15年有余，作为出色的加氢裂解催化剂解决方案而声名远扬。随着埃克森美孚和Albemarle（雅宝）在催化剂产品组合中推出Celestia，机遇变得更加广阔、更有渗透力并更富有成效，使加氢处理能力和利润业绩都达到了新的高度。无论升级改质更难以处理的高盈利进料、生产符合日益严格的环保标准的产品，亦或是达到更高的产品质量水平，借助Celestia的高活性优势，实现加氢处理装置转型并提高商业盈利能力都成为了可能。

图8 使用Celestia处理更高氮含量进料

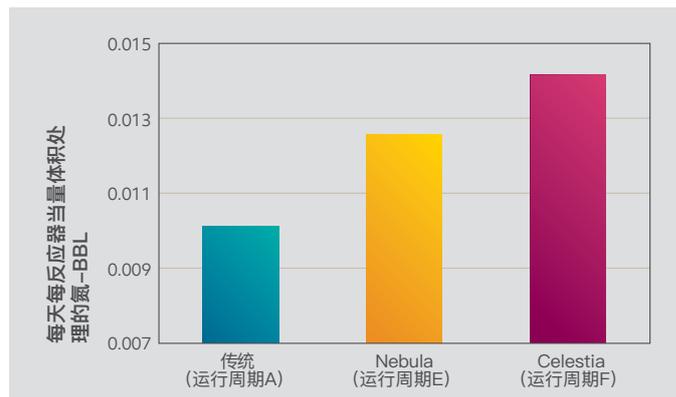


图9 尽管进料量含氮量更高，来自预处理部分的产物流中的硫含量，在使用Celestia的运行周期F（当前运行周期）中，与运行周期E（前一运行周期）相比，大幅降低

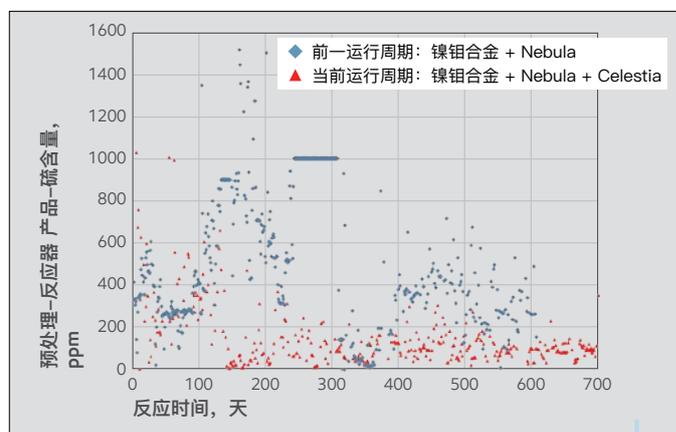
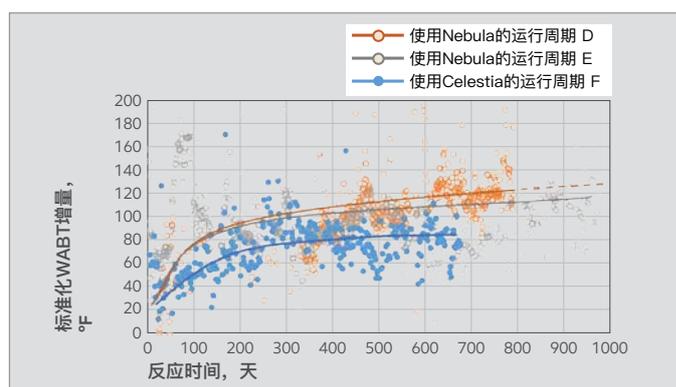


图10 总体上Celestia预处理WABT最低



技术文章

作者感谢 Jesse McManus (ExxonMobil [埃克森美孚]) 对本文的宝贵贡献, 以及 Stu Soled (ExxonMobil [埃克森美孚])、Sal Miseo (ExxonMobil [埃克森美孚])、Bob Oogjen (Albemarle [雅宝])、Ron Staaedegaard (Albemarle [雅宝]) 和 Jacco Koch (Albemarle [雅宝]) 对Celestia的发现和开发作出的宝贵贡献。

STAX是Albemarle (雅宝) 的商标。

Keith Wilson是ExxonMobil (埃克森美孚) 的杰出工程助理。
Louis Burns是ExxonMobil (埃克森美孚) 催化剂及许可业务的全球许可经理。
Padmini Lingaraju是ExxonMobil (埃克森美孚) 催化剂及许可业务的市场开发人员。
Rinus Cerfontain是Albemarle (雅宝) 清洁燃油技术业务部门的技术顾问。
Bob Leliveld是Albemarle (雅宝) 清洁燃油技术业务部门的全球业务总监。
Barbara Slettenhaar是Albemarle (雅宝) 清洁燃油技术业务部门的全球业务经理。

原载于2019年3月

DIGITAL REFINING

更多信息, 请访问:

www.catalysts-licensing.com

© 2020 埃克森美孚。埃克森美孚 (ExxonMobil), 埃克森美孚的徽标 (ExxonMobil logo) 及连接的“X”设计和本文件中使用的的所有其他产品或服务名称, 除非另有标明, 否则均为埃克森美孚的商标。未经埃克森美孚的事先书面授权, 不得分发、展示、复印或改变本文件。使用者可在埃克森美孚授权的范围内, 分发、展示和/或复印本文件, 但必须毫无改动并保持其完整性, 包括所有的页眉、脚注、免责声明及其它信息。使用者不可将本文件全文或部份复制到任何网站。埃克森美孚不保证典型 (或其它) 数值。本文件包含的所有数据是基于代表性样品的分析, 而不是实际运送的产品。本文件所含信息仅是所指明的产品或材料未与任何其它产品或材料结合使用时的相关信息。我们的信息基于收集之日被认为可靠的数据, 但是, 我们并不明示或暗示地陈述、担保或以其它方式保证此信息或所描述产品、材料或工艺的适销性、适宜于某一特定用途、不侵犯专利权、适用性、准确性、可靠性或完整性。使用者对在其感兴趣的领域使用该材料、产品或工艺所做的一切决定负全部责任。我们明确声明将不对由于任何人使用或依赖本文件所含任何信息而导致的或与此相关的直接或间接遭受或者产生的任何损失、损害或伤害承担责任。本文件不应视作我们对任何非埃克森美孚产品或工艺的认可, 并且我们明确否认任何相反的含意。“我们”、“我们的”、“埃克森美孚化工”或“埃克森美孚”等词语均为方便而使用, 可包括埃克森美孚化工公司、埃克森美孚公司, 或由它们直接或间接控制的任何关联公司中的一家或者多家。