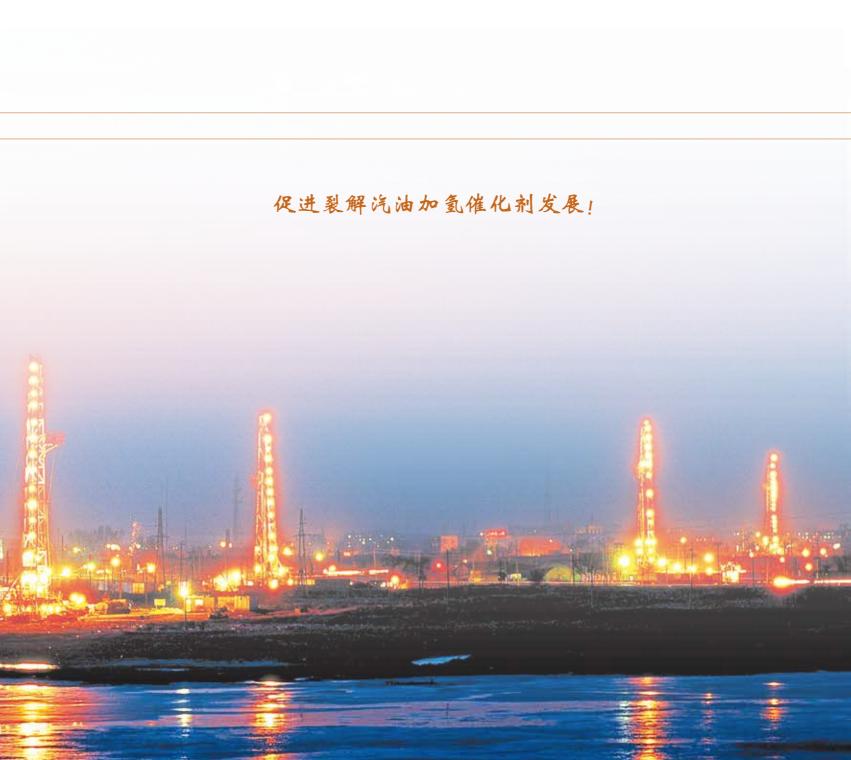


LY系列裂解汽油加氢催化剂

2014年







目 录 1 简介 3 2 特色技术 3 典型案例 8 4 科研装备 13 5 资质与标准 16 6 专家团队 19 7 技术服务 21



中国石油天然气集团公司(简称"中国石油集团",英文缩写:CNPC)是根据国务院机构改革方案,于1998年7月在原中国石油天然气总公司的基础上组建的特大型石油石化企业集团,系国家授权投资的机构和国家控股公司,是实行上下游、内外贸、产销一体化、按照现代企业制度运作,跨地区、跨行业、跨国经营的综合性石油公司,主要业务包括油气业务、石油工程技术服务、石油工程建设、石油装备制造、金融服务、新能源开发等。中国石油天然气集团公司2013年国内生产原油1.13亿吨,生产天然气888.4亿立方米,加工原油1.46亿吨,全年实现营业收入2.76万亿元,实现利润1880亿元。

2013年,中国石油在世界 50 家大石油公司综合排名中位居第 4位,在全球 500 家大公司排名中位居第 5位。

中国石油天然气集团公司履行资源、市场和国际化战略,坚持"主营业务战略驱动,发展目标导向,顶层设计"科技发展理念和"自主创新、重点跨越、支撑发展、引领未来"的指导方针,以国家科技重大专项为龙头、公司重大科技专项为核心、重大现场试验为抓手、重大装备、软件、产品、标准为载体,持续推进科技进步,提升科技创新能力,取得一大批具有自主知识产权的先进实用技术。

LY 系列裂解汽油加氢催化剂就是具有代表性的重大创新成果之一。

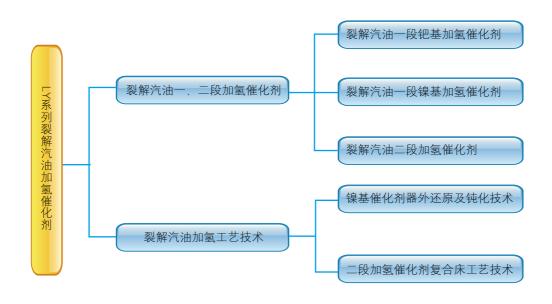
奉献能源创造和谐

简介

裂解汽油是蒸汽裂解制乙烯的重要副产物,约占乙烯生产能力 50wt% ~ 80wt%, 经两段加氢可作为芳烃抽提原料。裂解汽油加氢指在催化剂作用下,通过一段加氢将二烯烃与链烯基芳烃选择加氢生成单烯烃和烷基芳烃,然后进行二段加氢将单烯烃加氢饱和并脱除硫杂质,生产适合芳烃抽提的加氢汽油。

LY 系列裂解汽油加氢催化剂开发始于 20 世纪 60 年代,是国内最早从事该领域的研发机构,70 年代首次实现催化剂国产化。研发人员以市场需求为导向,不断开拓创新,已形成在选择性、抗杂质中毒性能、稳定性等方面具有特色的三种类型七个牌号催化剂,主打牌号为 LY-9801D、LY-2008、LY-9802。涵盖催化新材料合成、催化剂制备工艺开发、催化剂产品技术和加氢反应工艺技术等多个领域。一段加氢催化剂国内市场占有率 45% 以上;二段加氢催化剂国内市场占有率 75% 以上。

中国石油拥有 100 多名裂解汽油加氢催化剂研发、生产、售后服务方面的专业化人才,可提供裂解汽油加氢相关的各项技术支持。拥有国内外发明专利 30 余项,整体技术达到国际先进水平,特色技术与产品在国内 40 余套装置得到成功应用。



2 特色技术

2.1 裂解汽油一段钯基加氢催化剂—— LY-9801D

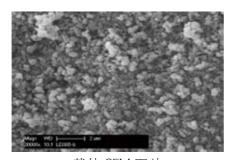
裂解汽油一段钯基加氢催化剂 LY-9801D 具有选择性高、空速高、抗杂质性能强等优点。适用于裂解汽油全馏分或中间馏分的一段选择性加氢。

典型理化'	性质指标
外观	浅褐色三叶草条
Pd 的质量分数(%)	0.280 ~ 0.350
外径 (mm)	2.5 ~ 3.5
堆密度 (g/mL)	0.55 ~ 0.70
径向抗压碎力 (N/cm)	≥ 70

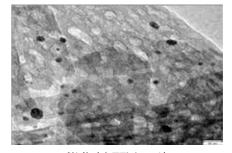


◆活性组分钯高分散控制技术

通过载体形貌调控技术,改善活性组分钯在载体表面分散性,提高催化剂加氢活性。



载体 SEM 图片



催化剂 TEM 图片

LY-9801D 催化剂与进口剂 1000h 加氢性能对比

项目	双烯 /gl·100g ⁻¹	溴价 /gBr · 100g ⁻¹	双烯加氢选择性 /%	催化剂积硫率 /%	催化剂积碳率 /%
LY-9801D	1.90	35.17	31.31	0.07	7.4
进口剂	2.02	26.00	28.20	0.10	9.5

工艺条件相同, LY-9801D 催化剂双烯加氢选择性高 11%, 积硫率和积碳率均有大幅下降。

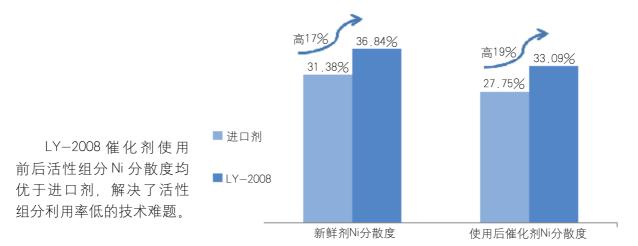
2.2 裂解汽油一段镍基加氢催化剂—— LY-2008

裂解汽油一段镍基加氢 LY-2008 催化剂具有优异的低温加氢活性和良好的稳定性,适用于裂解汽油全馏分或中间馏分的一段选择性加氢。

典型理化	生质指标		
外观	黑色三叶草条		
Ni 的质量分数 (%)	12.5 ~ 14.5		
外径 (mm)	1.8 ~ 2.2		
堆密度 (g/mL)	0.65 ~ 0.85		
径向抗压碎力(N/cm)	≥ 70		



◆活性组分镍高分散度控制技术



LY-2008 催化剂与进口剂 1000h 加氢性能对比

项目	双烯/	溴价 / _	神附着量	本ツヘギ 外州左川弘		入口温	度 /℃
	gl · 100g ⁻¹	gBr · 100g ⁻¹	/%	/%	选择性 /%	初期	末期
LY-2008	1.49	42.76	31	0.9	46.56	35	85
进口剂	1.72	36.50	49	1.1	35.77	45	95

工艺条件相同, LY-2008 催化剂入口温度低 10°C, 苯加氢损失率低 0.2 个百分点。

2.3 裂解汽油二段加氢催化剂—— LY-9802

裂解汽油二段加氢催化剂 LY-9802 具有加氢选择性好、苯加氢损失率低、抗结焦性能好等优点。适用于裂解汽油全馏分或中间馏分的二段加氢。产品硫含量最低可以降到 $0.2\,\mu\,g/g$ 以下,芳烃加氢率 <0.5%(m/m)。

典型理化性质指标				
外观	蓝灰三叶草条			
MoO3 的质量分数 (%)	14.0 ~ 18.0			
外径 (mm)	1.0 ~ 2.0			
堆密度 (g/ml)	0.65 ~ 0.75			
径向抗压碎力 (N/cm)	≥ 70			



◆催化剂表面酸性控制技术

调控催化剂表面酸性,抑制强酸中心的形成,消除质子酸。解决了催化剂易结焦的技术难题。

项目	弱酸量 /	μ mol . g ⁻¹	强酸量 / μ mol . g ⁻¹		
以 日	L酸	B酸	L酸	B酸	
进口剂	248.12	6.22	122.54	2.61	
LY-9802	230.29	6.52	62.55	未检出	

LY-9802 催化剂与进口剂长周期稳定性试验

项目	产品硫含量 /µg.g ⁻¹	产品溴价 /gBr.100g ⁻¹	苯加氢 损失率 /%	500h 后 压差 /MPa	600h 后 压差 /MPa
LY-9802	< 0.2	< 0.5	0.5	不明显	0.20
进口剂	< 0.2	< 0.5	1.0	0.23	压差过大停车

工艺条件相同,LY-9802 催化剂抗结焦性能提高 20%,苯加氢损失率降低 50%,运转周期延长。

2.4 镍基催化剂器外预处理技术

采用器外预处理技术对催化剂进行还原、钝化,经过预处理的催化剂既具有优良的活性,还能够保证适当的选择性。

减少反应装置对处理条件的限制;

开工时间缩短一倍,控制开工时床层温升不超过50℃,提高装置开工安全性和操作性;

催化剂选择性提高3~6个百分点。

开工流程		还原	钝化	投油	
7T → /元代主	温度 /℃	时间 /h	物料	时间 /h	床层温升 /℃
器外处理	150 ~ 200	20 ~ 30	石脑油	4 ~ 6	<50
器内处理	400 ~ 450	85 ~ 100	石脑油 + 硫化物	10 ~ 14	>100

2.5 裂解汽油二段加氢催化剂复合床工艺技术

采用LY-9802 与LY-9702 催化剂的组合,在一个反应器中实现复合床工艺技术,可在低温下有效提高催化剂加氢脱硫性能,保证催化剂寿命,提高三苯收率,尤其对于硫含量低、烯烃含量高的加氢原料,催化剂仍具有很好的加氢性能。

其中LY-9702 催化剂以加氢为主,脱硫为辅;LY-9802 催化剂以脱硫为主,加氢为辅。将LY-9702 的加氢优势以及LY-9802 的脱硫优势完美结合,可有效处理低硫含量原料,解决了加氢精制催化剂应用于低硫原料中易失活的问题,延长催化剂再生周期。

应用该技术,广州石化首次再生周期 39 个月。独山子石化原料硫含量 $< 40\,\mu\,g/g$,催化剂仍能连续平稳运转。

运行周期

2010.8

上海石化 70 万吨 / 年乙烯配套裂解汽油加氢装置使用 LY-9801D 催化剂案例

上海石化是中国石油化工股份有限公司的控股子公司,位于上海市金山区,是中国最大的炼 化一体化综合性石化企业之一,乙烯生产能力 70 万吨 / 年。

上海石化原乙烯生产能力为 30 万吨 / 年,2001 年装置改造为 70 万吨 / 年,为节省费用,加 氢反应器未作调整,催化剂负荷加大,反应空速高达 3.5h⁻¹,催化剂一直使用中石油的 LY 系列催 化剂。

运行状态	日期	时间/月	入口温度 /°C	出口温度 /℃	原料双烯 平均值 (gl/100g)	产品双烯 平均值 (gl/100g)	再生理由
第一	2007.8 ~ 2008.11	14.5	43 ~ 47	66 ~ 80	18.64	0.93	配合压缩机干 气密封系统更换
第二 运行周期	2008.11 ~ 2009.5	6	44 ~ 57	64 ~ 82	18.23	1.1	配合二段 催化剂撇头
第三 运行周期	2009.5 ~ 2009.12	6.5	41 ~ 51	61 ~ 75	15.55	0.74	配合二段 催化剂更换
第四	2009.12 ~	7.5	40 ~ 52	58 ~ 76	16.08	1.0	配合二段

上海石化 2007 ~ 2010 年间 LY-9801D 催化剂运行情况

运转寿命三年,入口温度稳定,提温速率缓慢,最高提至57℃,与反应器允许可提至90℃的 最高温度相比,尚有较大差距,床层温升平稳,产品双烯一直处于较低水平,说明催化剂反应效 果良好, LY-9801D 催化剂具有优异的加氢性能,

催化剂更换

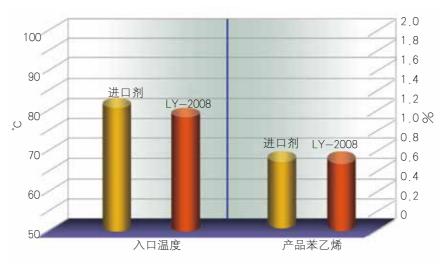
独山子石化 22 万吨 / 年乙烯配套裂解汽油加氢装置使用 LY-2008 催化剂案例

独山子石化是中国石油天然气股份有限公司的控股子公司,位于克拉玛依市独山子区,是中 国石油工业的发祥地之一,首批"国家环境友好企业"。乙烯总生产能力 122 万吨 / 年。

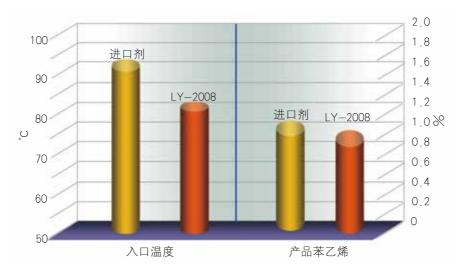
自 2008 年起独山子石化 22 万吨/年乙烯配套裂解汽油一段加氢一直使用中石油的 LY-2008 催化剂,加氢效果良好,综合性能优于进口催化剂。

原料油性质 (C₅ ~ C₅)

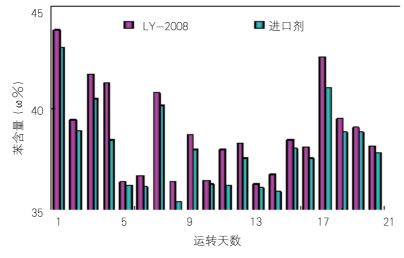
项目	密度 g/mL	馏程 ℃	溴价 gBr/100g	双烯 gL/100g	苯乙烯 m%	胶质 mg/100mL	硫 ug/g	砷 ng/g
数值	0.82 ~ 0.84	41 ~ 177	72.8 ~ 91.2	30.5 ~ 34.1	4.06 ~ 5.97	7 ~ 14	30 ~ 40	71 ~ 130



100% 进料负荷时运行情况比较



130% 进料负荷时运行情况比较



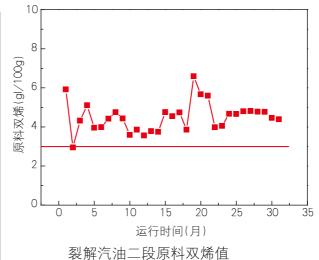
LY-2008 催化剂加氢活性 与进口剂相当, 苯加氢损失率 较进口剂低约20%,在劣质加 氢原料条件下,催化剂显示出 了良好的抗结焦、抗杂质和加 氢稳定性能,第一运转周期比 进口剂延长4个月。

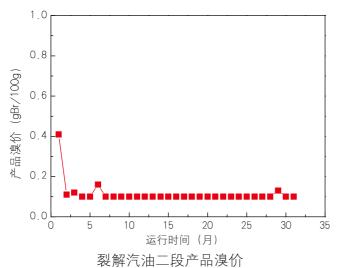
标定期间产品苯含量比较

福建联合石化 80 万吨 / 年乙烯配套裂解汽油加氢装置使用 LY-9802 催化剂案例

福建联合石油化工有限公司是由福建炼油化工有限公司和埃克森美孚中国石油化工公司、沙 特阿美亚洲有限公司以50%: 25%: 25%的股比出资共同设立的中外合资大型石油化工企业, 拥有80万吨/年乙烯生产能力。2009年LY-9802催化剂作为该公司新建裂解汽油加氢装置的首 装剂投入应用, 2013年再次装填使用。

项目	参数
催化剂装填量 (m³)	31.8
进料双烯值 (gL/100g)	2.0 ~ 5.0
第一运转周期(月)	31
连续运行周期(月)	50
反应入口温度 (°C)	225 ~ 240
进料量 (t/h)	33 ~ 48
加氢产品溴价 (gBr/100g)	<0.2
加氢产品硫含量 (μg/g)	<0.2



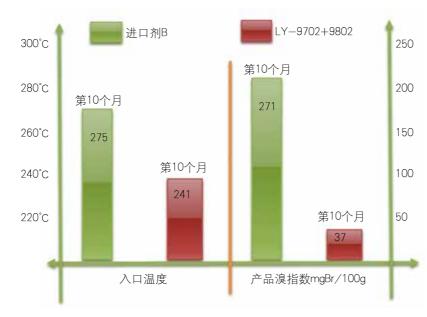


由于一段催化剂加氢深度不够,加氢产品 双烯值 $2.0 \sim 5.0$ gL/100g, 远高于 1.0gL/100g 的指标要求。

LY-9802 催化剂在原料双烯超标条件下,加氢工艺参数稳定,产品合格,连续稳定运转 50 个月。表现出较好的低温加氢脱硫活性和较高的抗结焦稳定性。

广州石化 22 万吨 / 年乙烯配套裂解汽油加氢装置使用 LY-9702+LY-9802 催化剂案例

广州石化是中国石油化工股份有限公司的控股子公司,位于广州市黄埔区,是中国华南地区最大的现代化石油化工企业之一,乙烯生产能力22万吨/年。



催化剂使用第10个月时与进口剂同期运转情况对比

广州石化裂解汽油加 氢装置二段加氢催化剂开 车初期采用进口催化剂,投 运不久,催化剂性能下降, 生产技术指标无法达到设 计要求,影响产品质量。 2005年更换为中石油LY-9702+LY-9802复合床催化 剂,取得了满意的效果。

投用初期入口温度仅为 232℃,催化剂连续使用 39 个月未再生,比进口剂使用 寿命长 15 个月,三苯收率 高 0.6 个百分点。

业绩一览表

		业级、见农	
序号	应用单位	应用装置	应用起止时间
1	福建联合石化★	80万 t/a 乙烯裂解汽油二段加氢	2009.7 至今
2	齐鲁石化	70万 t/a 乙烯裂解汽油一段加氢和二段加氢	1987.7 至今
2	茂名石化★	64万 t/a 乙烯裂解汽油一段加氢和二段加氢	2006.8 至今
3	茂名石化▲	36 万 t/a 乙烯裂解汽油一段加氢和二段加氢	2000.4 至今
4	扬子石化	45万 t/a 乙烯裂解汽油一段加氢和二段加氢	1991.7 至今
4	扬子石化	45 万 t/a 乙烯裂解汽油一段加氢和二段加氢	2000.7—2007.7
5	上海石化	70万 t/a 乙烯 2# 裂解汽油—段加氢和二段加氢	1989.5 至今
5	上海石化	70万 t/a 乙烯 4# 裂解汽油一段加氢和二段加氢	2000 . 12—2007 . 9
6	广州石化▲	22 万 t/a 乙烯裂解汽油二段加氢	2004.12 至今
7	燕山石化	71 万 t/a 乙烯裂解汽油一段加氢	1999.7—2007.9
8	中原石化▲	18万 t/a 乙烯裂解汽油一段加氢	2000 . 1—2004
0	中原石化▲	18万 t/a 乙烯裂解汽油二段加氢	2000 . 1—2007
9	吉林石化▲	70万 t/a 乙烯裂解汽油二段加氢	2008.7 至今
Э	吉林石化	15万 t/a 乙烯裂解汽油一段加氢和二段加氢	1996 至今
10	大庆石化▲	60万 t/a 乙烯 BG1 裂解汽油一段加氢	2011.4 至今
10	大庆石化	27万 t/a 乙烯裂解汽油一段加氢和二段加氢	1992—1997
11	沈阳蜡化★	12万 t/a 催化裂解汽油一段加氢和二段加氢	2012.4 至今
	兰州石化★	46 万 t/a 乙烯裂解汽油一段加氢和二段加氢	2006.10 至今
12	兰州石化★	24 万 t/a 乙烯裂解汽油一段加氢	1970.1—2009.12
	兰州石化★	24 万 t/a 乙烯裂解汽油二段加氢	1970.1 至今
13	辽通化工★	45 万 t/a 乙烯裂解汽油二段加氢	2010.2 至今
13	辽通化工▲	11 万 t/a 乙烯裂解汽油二段加氢	1998.7 至今
14	独山子石化▲	22万 t/a 乙烯裂解汽油一段加氢和二段加氢	2008.7 至今
15	辽阳石化	20万 t/a 乙烯裂解汽油一段加氢和二段加氢	2010.1 至今
16	抚顺乙烯★	80万 t/a 乙烯裂解汽油一段加氢和二段加氢	2012.10 至今
10	抚顺乙烯▲	14万 t/a 乙烯裂解汽油一段加氢和二段加氢	2010.3 至今
17	四川石化★	80万 t/a 乙烯裂解汽油一段加氢和二段加氢	2013.10 至今

(注:★为新建装置首装,▲为替代进口剂)

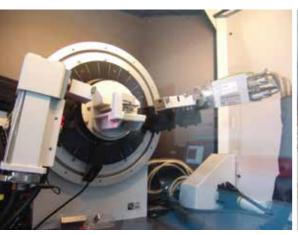
科研装备

中国石油在裂解汽油加氢催化剂表征、油品分析、催化剂评价方面均配有专门的实验室, 共有设备 100 余台(套)。

4.1 催化剂表征

主要科研设备包括:美国热电公司生产的压汞仪,美国迈克公司生产的全自动化学吸附仪、物理吸附仪,美国布鲁克公司生产的 X 射线衍射仪,美国瓦里安公司生产的原子吸收光谱仪等,对催化剂性质进行全方位表征。









4.2 油品分析

主要科研设备包括:美国安捷伦公司生产的气质联用仪、气相色谱仪、硫形态测定仪,美国布鲁克公司生产的气相色谱仪,化学发光硫、氮分析仪等,对油品性质进行全方位分析。

4.3 催化剂评价

主要科研设备包括:美国HTE公司生产的多通道催化剂评价装置,小试评价装置,中试评价装置等,对催化剂性能进行评价。



催化剂中试评价装置



气相色谱仪



气质联用仪



多通道催化剂评价装置

化工催化剂及新材料评价试验基地

中国石油拥有自己的化工催化剂评价试验基地,配套设施齐全,主要从事各类催化新材料的合成、改性和加氢催化剂制备生产及放大研究,年综合生产能力500t。

以科研保证生产,以生产促进科研,形成产研一体的良性循环,充分利用研发的优势,根据 用户的不同要求,实现"量体裁衣、量身订制"的系列化生产。



5 资质与标准



中石油产品标准: Q/SY 142-2009 裂解汽油一段加氢催化剂(LY-9801D);

石油化工研究院产品标准: Q/SY SHY 0025-2013 裂解汽油二段加氢催化剂 LY-9702; 中石油产品标准: Q/SY 143-2009 裂解汽油二段加氢催化剂 (LY-9802)。

典型专利

专利名称	专利号
Selective hydrogenation catalyst for pyrolysis gasoline	US6576586
2. A selective hydrogenation catalyst and the preparation thereof	US8211823B2
3. A selective hydrogenation catalyst for pyrolysis gasoline	MY-128461-A
4. A selective hydrogenation catalyst and the preparation thereof	SG161662
5. A selective nickel based hydrogenation catalyst and the preparation thereof	GB2467086
6. A selective nickel based hydrogenation catalyst and the preparation thereof	SG160867
7. A selective hydrogenation catalyst and the preparation thereof	JP 2011506068A
8. A selective nickel based hydrogenation catalyst and the preparation thereof	JP 5357170B2
9. A selective hydrogenation catalyst and the preparation thereof	MYPI 2010002160
10. 加氢精制催化剂	PCT/CN2010/000417
11. 一种加氢精制催化剂制备方法	PCT/CN2010/000418
12. 一种用于裂解汽油一段选择性加氢的催化剂	ZL91109503.9
13. 裂解汽油选择性加氢催化剂	ZL00101797.7
14. 一种选择性镍系加氢催化剂及其制备方法、应用	ZL200610000172.4
15. 一种加氢精制催化剂、制备方法及应用	ZL200610064905.0
16. 一种选择性镍系加氢催化剂及其制备方法	ZL200710176670.9
17. 一种选择性加氢催化剂及其制备方法	ZL200710179443.1
18. 裂解汽油馏分一段选择性加氢方法	ZL200810102240.7
19. 全馏分裂解汽油双烯烃选择性加氢方法	ZL200810102242_6
20. 高分散镍催化剂及其制备方法和应用	ZL200910084540 . 1
21. 一种镍基加氢催化剂的预处理方法	ZL200910079181.0
22. 一种含无定形硅铝的拟薄水铝石及其制备方法	ZL201010106266_6
23. 一种加氢精制催化剂制备方法	ZL201010114295.7
24. 加氢精制催化剂	ZL201010114256.7
25. 加氢精制催化剂及制备方法	ZL201110191280 _. 5
26. 一种加氢精制催化剂及其制备方法	ZL201110191189 _. 3
27. 一种选择性加氢催化剂及其制备方法	ZL201010106259.6
28. 一种钯系催化剂的还原方法	201110133334.2
29. 一种馏分油的加氢精制方法	201110191247.2
30. 一种中低馏分油的加氢精制方法	201110191283.9
31. 一种双烯选择性加氢催化剂及制备方法	201110044513.9
32. 一种镍基加氢催化剂及其制备方法	201110267117.2
33. 一种镍基加氢催化剂、制备方法和催化剂的还原、再生方法	201110267252.7
34. 一种汽油的选择性加氢方法	201210322247.6
35. 一种选择性镍基加氢催化剂及其制备方法	201210322246 . 1
36. 一种裂解汽油加氢催化剂及其制备方法	201310585233.8

技术秘密

- 1、异型氧化铝载体的成型制备技术
- 2、提高活性组分与助剂相互作用的催化剂制备方法
- 3、废催化剂中贵金属钯的回收技术
- 4、一种活性组分高分散型催化剂载体的制备技术
- 5、拟薄水铝石孔结构的控制技术
- 6、络合浸渍液制备活性组分高分散性催化剂的技术
- 7、镍基催化剂浸渍液的配制方法
- 8、高效催化剂的硫化方法
- 9、提高镍基催化剂收率的热活化处理技术



6 专家团队



梁顺琴

高级技术专家,教授级高工。长期从事化工催化剂和工艺技术研发工作,获得省部级奖励 5 项,发明专利35 件,发表论文30 余篇。

电话:0931-7962824

Email: liangshunqin@petrochina.com.cn



颉 伟

高级技术专家,教授级高工。曾主持完成多项重大加 氢催化剂生产及工业应用技术攻关。获得省部级奖励 5项,发明专利10件,发表论文10余篇。

电话:010-52777158

Email: xiewei1@petrochina.com.cn



张忠东

高级技术专家,教授级高工。长期从事催化裂化催化剂和工艺研究以及市场开发、生产技术服务及信息开发研究工作。获得省部级奖励近20项,发明专利44件,发表论文53篇,出版译著3部。

电话:0931-7981976

Email: zhangzhongdong@petrochina.com.cn



钱 颖

高级技术专家,高工。长期从事加氢催化剂研发和工艺研究工作。获得省部级奖励 5 项,发明专利 22 件,发表论文 23 篇。

电话:0931-7962973

Email: qianying@petrochina.com.cn



路明

高级技术专家,教授级高工。长期从事石油化工乙烯 技术、生产管理工作。获得省部级奖多项,发表论文 10 余篇。

电话: 010-52777116

Email: luming@petrochina.com.cn



胡长禄

高级技术专家,教授级高工。长期从事渣油加氢技术的研究开发工作。获得国家科技进步二等奖1项,省部级奖励4项,发明专利30余件,发表论文7篇,参与编写专著1部。

电话: 010-52777117

Email: huchanglu@petrochina.com.cn

技术服务

专业化技术服务团队能够为您提供售前、售中、售后的各项服务工作,通过"按需供货"的服务模式帮助您达到装置、原料、操作参数与催化剂的完美结合,实现效益最大化。

二十四小时响应,与客户零距离接触







联系人: 刁顺 先生 电 话: 86-10-5998-6059

Email: sdiao@cnpc.com.cn

Contact: Mr. Diao Shun
Tel: 86-10-5998-6059
Email: sdiao@cnpc.com.cn



