

# 炼油助剂 应用手册 (第二版)

中国石油和石化工程研究会 组织编写

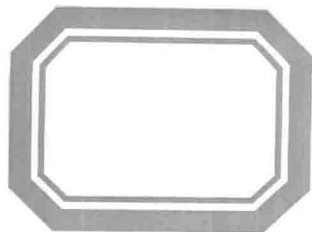
张广林 王国良 主 编

齐文义 邹 滢 副主编

LIANYOU ZHUJI YINGYONG SHOUC

中國石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)



# 炼油助剂应用手册

(第二版)

中国石油和石化工程研究会 组织编写

张广林 王国良 主 编

齐文义 邹 滢 副主编

中国石化出版社

## 内 容 提 要

本手册是一本应用技术型工具书,主要介绍了各种炼油助剂的发展历程、作用原理、使用性能和应用实例,其中包括原油破乳剂、原油脱钙剂、缓蚀剂、阻垢剂、增加液体收率助剂、CO 助燃剂、金属钝化剂、固钒剂、提高汽油辛烷值助剂、降汽油烯烃助剂、汽油脱硫助剂、硫转移助剂、减少 NO<sub>x</sub> 排放助剂、FCC 塔底油裂化助剂、消泡剂、润滑油脱蜡助滤剂等。

本手册介绍的助剂基本上都是目前炼油过程中应用范围广、发展快、效果明显并已工业化应用的助剂,且手册中都有工业应用实例介绍,体现了重点突出、实用性强的特点。

本手册可供从事炼油助剂工作的科研设计人员、工程技术人员和工业生产管理人员等阅读参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

炼油助剂应用手册/张广林,王国良主编. —2 版.  
—北京:中国石化出版社,2013. 12  
ISBN 978 - 7 - 5114 - 2474 - 7

I. ①炼… II. ①张… ②王… III. ①石油炼制 - 助剂 - 手册 IV. ①TE624. 8 - 62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 271495 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

## 中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京柏力行彩印有限公司印刷

全国各地新华书店经销

\*

787 × 1092 毫米 16 开本 24.25 印张 611 千字

2014 年 1 月第 2 版 2014 年 1 月第 1 次印刷

定价:78.00 元

## 第二版序

《炼油助剂应用手册》出版至今已有整十年了，它是我国第一部全面论述炼油工业所用各种助剂的专著。十年来，随着炼油技术的快速发展，炼油助剂也有了巨大变化，主要表现在品种更加多样，应用更加广泛，发展更为理性。于是，在十年后的今天修订再版《炼油助剂应用手册》就显得十分必要。

新版《炼油助剂应用手册》保留了原版实用性强、通俗易懂等特点和一章一剂的编写形式。并根据这十年中炼油助剂的发展和应用实际，删除了不少过时数据，增补了较多新的内容和提出了一些新的看法。如对炼油工业中广泛使用的各种“剂”，一般常将其分为催化剂、添加剂、助剂三类，并通称为“三剂”。新版则根据目前炼油工业中各种剂的应用实际和发展现状，提出了将使用的各种“剂”分为催化剂、添加剂、助剂、溶剂和吸附剂等五类的新分类法，打破了常规的三剂框框。显然新分类法拓宽了炼油工业中用剂的涵盖面，也更切合实际和规范。

新版还在基本保持原结构框架的情况下，根据这十年中炼油工业中各种剂的应用情况，新品种的出现、老品种的发展和需求量的变化等，不仅将介绍的助剂种类扩大到了22种，同时对旧版已介绍过的助剂，也根据目前的应用实际在内容上、篇幅上作了增补和删改，尤其是特别介绍了工业应用的情况，以尽可能使本书介绍的助剂种类齐全，应用性强，更具实际指导意义。

炼油过程助剂相对于炼油催化剂和石油产品添加剂而言开发较晚，使用也不如催化剂、添加剂普遍，但这也正说明了炼油助剂今后尚有广阔的发展空间。相信随着原油性质的日趋重质化，环保要求的日益严格，炼油技术水平的不断提高，炼油助剂定会迎来第二个春天。希望《炼油助剂应用手册》的再版发行，能如春天的阳光对炼油助剂的茁壮成长有所裨益。

华东理工大学博士生导师 教授



## 第二版前言

《炼油助剂应用手册》一书问世逾十年，受到广大读者的青睐，目前在市场上已无书可寻；其次，随着时间的推移，原书中的一些数据需要更新；第三，随着我国炼油工业的持续快速发展，各种炼油助剂的研发与应用也取得了长足进步，需要归纳与补充；第四，随着炼油技术的进步和产品质量的不断提高以及环保要求的日趋严格，对炼油助剂提出了更高的要求。为了适应形势发展的需要，按照中国石化出版社的要求，对本书进行了修订再版。

根据十多年来炼油助剂的发展状况，在修订时对各章节的内容进行了酌量增删，比如，为了提高稠油的采出率，在油田使用了更多的添加剂，增加了进厂原油中的有机氯和金属钙的含量，进而促进了脱氯助剂和脱钙助剂的发展，第二版及时增添了这方面的内容。为了生产符合更严格环保标准的清洁燃料，在工艺技术和催化剂发展的同时，开发了多种能减少 FCC 汽油硫含量的助剂。为了减少 FCC 装置烟气中  $\text{SO}_x$  和  $\text{NO}_x$  对大气的污染，脱除烟气中  $\text{SO}_x$  的硫转移助剂和具有降低  $\text{NO}_x$  排放功能的助剂的用量有了大幅度增长，第二版也扩展了这方面的内容。与此同时，保持 FCC 汽油高辛烷值和低烯烃含量水平的催化剂新品种层出不穷，其发展势头盖过了 FCC 汽油高辛烷值助剂和降低烯烃助剂，导致这两种助剂的用量不增反降。第二版便削减了提高 FCC 汽油辛烷值助剂和降低 FCC 汽油烯烃助剂等章节的内容。新版扩充为 19 章，增加了减少 FCC 烟气中  $\text{NO}_x$  排放助剂和炼油过程中增加液体收率助剂两章，拓展了 FCC 汽油脱硫助剂、FCC 油浆沉降助剂等章节。

在修订过程中，中石化洛阳工程有限公司的齐文义高级工程师和华东理工大学的邹滢副教授承担了更多的修订任务。邹滢修订第 3~5 章，齐文义修订第 8 章和第 13 章，增写了第 12 章和第 14 章，其他各章的修订工作则由主编来完成。其中吕玉康和宋武参与了第 10~11 章的修订工作，杨莹和刘九林为第 6 章和第 16 章提供了部分资料，在此表示感谢。全书由主编进行了全面的修改与补充。

本书在修订和出版过程中，得到了中国石油和石化工程研究会的大力支持和悉心关怀，作者深表感谢。

华东理工大学的博士生导师翁惠新教授拨冗审定本书并作序；博士生导师徐心茹教授在修订过程中给予了指导，在此谨表衷心的感谢。

本书在修订过程中虽经反复斟酌，拓宽、补充了新内容，删去了一些过时的资料；但是，限于作者的业务水平，疏漏和错误之处在所难免，敬请批评指正。

作者

2013 年底于洛阳

# 第一版序

近三十年来,世界原油呈现出重质化、劣质化的趋势;而随着世界经济的发展,对高质量轻质油品的需求又在不断增加。与此同时,倍受环境污染之苦的世界各国开始对环境保护提出越来越高的要求,致使炼油工业不断面临新的挑战,从而促使新技术、新工艺、新产品层出不穷,炼油助剂的应用便是其中之一例。炼油助剂因其用量少、见效快、加注灵活、使用方便等特点及其在改善产品质量、提高产品收率、延长开工周期、减轻环境污染和维护设备、稳定操作等方面所起的重要作用,使其在这三十年中用量大幅度增长,质量稳步提高,品种上更是不断更新换代,并继续显示出快速发展的势头。我国也不例外,近年来炼油助剂的研究和开发令人瞩目。目前绝大多数炼油助剂,如 CO 助燃剂、金属钝化剂、辛烷值助剂、阻垢剂和缓蚀剂等,已能做到国产化;具有我国知识产权的各种助剂,如降低催化裂化汽油烯烃和硫含量的助剂以及降低催化裂化装置排放的再生烟气中  $\text{SO}_x$  和  $\text{NO}_x$  的助剂等,不仅适合我国原油加工国情,而且成本低、效果好。在我国,炼油助剂的应用已相当普遍,炼油助剂在炼油工业中的地位也日益提升,并且正在炼油加工中发挥着越来越重要的作用。

为了适应日益发展的炼油助剂开发和应用的需要,作者编写了《炼油助剂应用手册》(以下简称手册)。这是一本应用型手册,主要介绍了各种炼油助剂的发展历程、作用原理、使用性能和应用实例等。手册内容全面、层次分明、说理清晰、文笔流畅,对于提高我国炼油助剂的开发水平,促进我国炼油助剂的广泛应用,具有一定的指导意义;对于从事该领域工作的广大科研设计人员、工程技术人员和工业生产管理人员等具有较大的参考价值。

手册具有如下特点:

(1) 采用一章介绍一种助剂,由一到两名作者承担的形式。这是一种很好的形式,因为炼油助剂种类繁多,作用原理、使用场合等又各不一样,涉及的知识面广,很难找到一位专家,精通所有的炼油助剂。现采用这种形式,对于确保每章内容之丰富,数据之可靠、说理之透彻是非常有利的,因为每章的作者一般都是熟悉该助剂的行家或研究开发者,他们经验丰富,资料齐全,这就大大地确保了手册的可靠性和水平。此外,手册还采用了以炼油加工过程中助剂出现的先后次序来编排每章内容的手法,这样,既有每章的独立性,又有全手册的连贯性,让读者阅读完全书以后感到条理清楚、层次分明,能对整个炼

油过程中的助剂有一个系统、完整、全面的概念，并印象深刻。

(2) 炼油助剂品种繁多，面面俱到是不可能的，也没有必要。手册每章介绍的助剂基本上都是目前炼油过程中主要的、发展快、效果明显并已工业化应用的助剂，而且每章都有工业应用实例介绍，体现了重点突出、实用性强的特点。

(3) 手册对每章助剂都有一些基本概念和作用原理等内容的介绍，这些概念和原理的表述都较简单明了、通俗易懂，读者很易理解接受。而且在第一章中对于炼油工业中各种“剂”作了定义、分类和比较。这些内容对于普及炼油助剂基本知识及澄清一些模糊概念具有指导作用。

以上谓之序。

何鸣元

2002/12/28



# 第一版前言

炼油(过程)助剂,诸如破乳剂、缓蚀剂、阻垢剂、金属钝化剂、CO助燃剂、提高FCC汽油辛烷值助剂、硫转移剂、降低FCC汽油烯烃助剂以及消泡剂等等,在改善产品分布、提高产品质量、延长装置开工周期、降低生产成本、减少维修费用和保护生产环境等方面,已经并且将继续发挥重要作用。但是,21世纪初叶和20世纪相比,炼油厂的内外环境都发生了很大变化。既要适应加工高硫、高金属和高残炭的劣质原油,又要生产符合环保要求的清洁燃料及其它高质量的产品,还要提高经济效益和社会效益。这就需要改进加工工艺,提高催化剂性能,同时也给炼油助剂提出了更高的要求。21世纪的炼油助剂,要在原有基础上不断提高质量和改进性能,还要适应新的炼油工艺和催化剂的发展,开发新品种,解决新问题。

预计随着炼油工艺和催化剂的发展,以及社会对产品质量要求的不断提高和对环保要求的日益严格,炼油助剂的地位将越来越高,品种越来越多,作用也会越来越大。为了更合理地选用助剂,以最小的投入换取最大的效益,提高我国炼油助剂的开发和应用水平,需要有一本全面介绍助剂类别、性能以及助剂与催化剂和工艺之间的关系,助剂与产品之间的关系,助剂与助剂之间的相互影响等内容方面的书。由于炼油助剂使用广泛,几乎涉及炼油过程的所有装置,作用也各异,因此很难写一本专著,于是编写了这样一本应用技术型的手册,供广大科研设计人员、工业生产管理人员和大专院校师生参考。

本书第1章探讨了炼油助剂的定义,综合介绍了炼油助剂的分类以及与炼油催化剂、油品添加剂的区别;概略地叙述了主要助剂的应用情况。

第2章至第5章按原油在炼油厂加工的顺序和助剂加入的顺序分别介绍了原油破乳剂、脱钙剂、缓蚀剂和阻垢剂。其中原油破乳剂和脱钙剂是在原油进厂后的第1道加工工序——电脱盐装置上加入的,它保证了原油后续加工过程的正常运行。而缓蚀剂和阻垢剂则在诸如常减压、加氢、催化裂化和焦化等许多装置上使用。

第6章至第12章则重点介绍催化裂化装置上经常使用的助剂。它们是:金属钝化剂、CO助燃剂、提高FCC汽油辛烷值助剂、硫转移助剂、固钒剂、塔底油裂化助剂和降低FCC汽油烯烃助剂。这些助剂对提高目的产品质量和收率、减少再生烟气中 $\text{SO}_x$ 的环境污染、节能降耗和延长装置开工周期等均起到了积极的作用。目前,催化裂化装置在我国大多数炼油厂处于中心位置,成品汽油中80%以上的调合组分来自催化裂化汽油,许多化工原料也来自催化裂化装置。另外,据美国石油化工与炼制者协会(NPRA)在圣安东尼奥召开的2002年年会的一篇文章(AM-02-56)报道:自从1970年以来,世界一些环保机构,如美国环保局(EPA, Environmental Protection Agency)等,便跟踪调查了六种主要大气污染物质:CO,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , VOC(挥发性有机化合物), PM(颗粒物)和铅。其中前五种污染物质均与催化裂化装置密切相关。而助剂则在抑制或减少这些污染物质方面发挥着重要作用。因此,本手册



用较大的篇幅介绍了在催化裂化装置上使用的各种助剂。

第13章介绍在延迟焦化和丙烷脱沥青等装置经常使用的消泡剂。如果使用得当并配合其技术措施，常可使延迟焦化装置的处理能力提高10%以上，并能保持装置的长周期运转。

第14章介绍在润滑油溶剂脱蜡装置上近年来经常使用的脱蜡助剂。使用得当常可使过滤速度提高50%以上。

第15章则介绍其它助剂。即指使用虽不够广泛，但在一定场合下需要使用或很有发展前途的几种助剂。如FCC汽油脱硫助剂、FCC催化剂流化助剂、催化重整催化剂阻焦剂和溶剂助剂等。本书各章基本上都是按历史沿革、产品分类与性质、作用机理和工业应用等内容逐项叙述。

书中各章末均附有所引用的主要参考文献目录。手册末还有附录备查。如各种助剂在各装置的使用举例，各装置使用助剂的注入点图解，各种单体烃的辛烷值，原油中的典型硫化合物等。此外，还有生产厂家的助剂产品介绍，供用户选用。

本手册由张广林、王国良任主编，各章节的执笔人分别来自科研、生产单位和大专院校。第1章：张广林、王国良，第2章：贾鹏林、徐心茹，第3章：吴江英、戴琳，第4章：徐远泽、贾鹏林，第5章：邹滢、潘延民，第6章：王国良、郭海卿，第7章：贺振富、马美英，第8章：吕玉康，第9章：罗珍、齐文义、蒋文斌，第10章：桂跃强，第11章：许明德，第12章：王龙延、魏小波，第13章：赵东明，第14章：王会东，第15章：张广林、齐文义，附录：王月霞。

本手册的部分内容曾在2000~2001年的《炼油设计》杂志“基础知识”栏目上登载过，受到了读者的好评；2000年6月在山东省烟台市，召开了由河南省石油学会炼制专业委员会和洛阳石油化工工程公司炼制研究所主办，有关科研院所、大专院校、炼油企业和助剂生产厂家代表参加的“炼油助剂技术交流研讨会”，对我国炼油助剂的开发、生产和使用状况进行了总结和交流，会后本手册部分作者对所写的内容进行了补充和修改。全书由主编进行了全面的修改和补充，参考资料截止到2002年。

借此手册出版之际，再次感谢石油化工科学研究院李才英教授级高级工程师，是她在百忙中组织、指导了第七至十一章的撰写工作，并在审定中提出了许多中肯的意见。感谢华东理工大学的翁惠新教授，认真审定了本手册的其它各章，并对全书的编排提出了宝贵建议。此外，还要感谢国内外的部分炼油助剂生产厂家，他们寄来的有关炼油助剂的产品说明等资料，丰富了本手册的内容，也为用户读者的查询带来了方便。

承蒙中国科学院院士何鸣元作序，谨表衷心的感谢。

限于作者的业务水平，疏漏和错误之处在所难免，敬请批评指正。

张广林 王国良

2003年1月于洛阳

# 目 录

|                     |        |
|---------------------|--------|
| 第1章 绪 论             | ( 1 )  |
| 1.1 炼油工业中“剂”的概念     | ( 2 )  |
| 1.2 炼油工业中“剂”的分类     | ( 3 )  |
| 1.3 炼油助剂的发展历程       | ( 8 )  |
| 1.4 炼油助剂的分类         | ( 10 ) |
| 1.5 炼油助剂的使用概况       | ( 11 ) |
| 1.6 合理使用炼油助剂的经济效益举例 | ( 13 ) |
| 1.7 看法与建议           | ( 16 ) |
| 参考文献                | ( 20 ) |
| 第2章 原油破乳剂           | ( 22 ) |
| 2.1 原油破乳化的重要性       | ( 22 ) |
| 2.2 炼油厂所用原油破乳剂的特点   | ( 23 ) |
| 2.3 破乳剂的发展历程        | ( 24 ) |
| 2.4 原油乳化液的形成与破乳机理   | ( 27 ) |
| 2.5 破乳剂的分类          | ( 30 ) |
| 2.6 破乳剂的评定方法        | ( 32 ) |
| 2.7 破乳剂的选择          | ( 33 ) |
| 2.8 工业应用概况          | ( 34 ) |
| 2.9 原油破乳剂发展趋势       | ( 36 ) |
| 2.10 小结             | ( 38 ) |
| 参考文献                | ( 39 ) |
| 第3章 原油脱钙剂           | ( 40 ) |
| 3.1 原油中金属钙的含量及危害    | ( 40 ) |
| 3.2 原油中金属钙的分布及形态    | ( 41 ) |
| 3.3 脱钙剂及其脱钙机理       | ( 42 ) |
| 3.4 脱钙剂的工业应用概况      | ( 43 ) |
| 3.5 小结              | ( 51 ) |
| 参考文献                | ( 52 ) |
| 第4章 炼油过程中的缓蚀剂       | ( 54 ) |
| 4.1 历史沿革            | ( 56 ) |
| 4.2 缓蚀剂分类及结构特征      | ( 57 ) |
| 4.3 缓蚀剂的作用机理        | ( 61 ) |
| 4.4 环烷酸腐蚀           | ( 65 ) |
| 4.5 工业应用概况          | ( 67 ) |
| 4.6 缓蚀剂的发展趋势        | ( 71 ) |

|                                       |                |
|---------------------------------------|----------------|
| 4.7 小结 .....                          | ( 72 )         |
| 参考文献 .....                            | ( 73 )         |
| <b>第5章 炼油工业中的阻垢(焦)剂 .....</b>         | <b>( 75 )</b>  |
| 5.1 结垢的危害 .....                       | ( 75 )         |
| 5.2 减少结垢的对策 .....                     | ( 76 )         |
| 5.3 垢的种类及成因 .....                     | ( 77 )         |
| 5.4 阻垢剂及其作用机理 .....                   | ( 81 )         |
| 5.5 阻垢剂产品及工业应用 .....                  | ( 83 )         |
| 5.6 水质阻垢剂 .....                       | ( 96 )         |
| 5.7 小结 .....                          | ( 98 )         |
| 参考文献 .....                            | ( 98 )         |
| <b>第6章 炼油过程中增加液体收率助剂 .....</b>        | <b>( 100 )</b> |
| 6.1 常压蒸馏装置中的强化蒸馏助剂 .....              | ( 101 )        |
| 6.2 延迟焦化增加液体收率助剂 .....                | ( 104 )        |
| 6.3 催化裂化阻焦提高液收助剂 .....                | ( 112 )        |
| 6.4 小结 .....                          | ( 114 )        |
| 参考文献 .....                            | ( 115 )        |
| <b>第7章 FCC 催化剂再生过程中的 CO 助燃剂 .....</b> | <b>( 117 )</b> |
| 7.1 历史沿革 .....                        | ( 117 )        |
| 7.2 CO 助燃剂的作用机理 .....                 | ( 119 )        |
| 7.3 CO 助燃剂的种类及理化性质 .....              | ( 120 )        |
| 7.4 工业应用概况 .....                      | ( 122 )        |
| 7.5 CO 助燃剂的合理选用 .....                 | ( 128 )        |
| 7.6 使用 CO 助燃剂的效益 .....                | ( 130 )        |
| 7.7 发展趋势 .....                        | ( 130 )        |
| 7.8 小结 .....                          | ( 132 )        |
| 参考文献 .....                            | ( 132 )        |
| <b>第8章 FCC 催化剂的金属钝化剂 .....</b>        | <b>( 133 )</b> |
| 8.1 石油中的金属 .....                      | ( 133 )        |
| 8.2 对金属污染 FCC 催化剂的认识 .....            | ( 136 )        |
| 8.3 金属污染及钝化机理 .....                   | ( 137 )        |
| 8.4 金属钝化剂的种类及理化性质 .....               | ( 144 )        |
| 8.5 金属钝化剂的工业应用 .....                  | ( 148 )        |
| 8.6 金属钝化剂的发展趋势 .....                  | ( 152 )        |
| 8.7 小结 .....                          | ( 153 )        |
| 参考文献 .....                            | ( 154 )        |
| <b>第9章 维持 FCC 催化剂活性的固钒剂 .....</b>     | <b>( 155 )</b> |
| 9.1 固钒剂的由来 .....                      | ( 155 )        |
| 9.2 FCC 催化剂的钒中毒失活机理 .....             | ( 156 )        |
| 9.3 固钒剂作用机理 .....                     | ( 159 )        |

|                                                      |              |
|------------------------------------------------------|--------------|
| 9.4 固钨剂理化性质 .....                                    | (160)        |
| 9.5 国外固钨技术及其工业应用概况 .....                             | (161)        |
| 9.6 国内固钨剂的研究开发概况 .....                               | (164)        |
| 9.7 小结 .....                                         | (165)        |
| 参考文献 .....                                           | (165)        |
| <b>第10章 提高 FCC 汽油辛烷值助剂 .....</b>                     | <b>(167)</b> |
| 10.1 FCC 汽油辛烷值与烃组成的关系 .....                          | (167)        |
| 10.2 FCC 汽油辛烷值助剂的发展历程 .....                          | (170)        |
| 10.3 辛烷值助剂结构与作用机理 .....                              | (171)        |
| 10.4 辛烷值助剂的理化性质 .....                                | (172)        |
| 10.5 辛烷值助剂的工业应用 .....                                | (174)        |
| 10.6 发展趋势 .....                                      | (178)        |
| 10.7 小结 .....                                        | (180)        |
| 参考文献 .....                                           | (180)        |
| <b>第11章 降低 FCC 汽油烯烃助剂 .....</b>                      | <b>(182)</b> |
| 11.1 烯烃的危害 .....                                     | (183)        |
| 11.2 清洁汽油对降低其烯烃含量的要求 .....                           | (185)        |
| 11.3 降低 FCC 汽油烯烃的途径 .....                            | (187)        |
| 11.4 降低 FCC 汽油烯烃助剂的作用机理 .....                        | (188)        |
| 11.5 降低 FCC 汽油烯烃助剂的设计思路 .....                        | (190)        |
| 11.6 降低 FCC 汽油烯烃助剂的选择和使用方法 .....                     | (191)        |
| 11.7 LAP 助剂的工业应用 .....                               | (192)        |
| 11.8 LBO - A 助剂工业应用试验 .....                          | (197)        |
| 11.9 采购和使用时应注意的问题 .....                              | (199)        |
| 11.10 发展趋势 .....                                     | (200)        |
| 11.11 小结 .....                                       | (200)        |
| 参考文献 .....                                           | (201)        |
| <b>第12章 FCC 汽油脱硫助剂 .....</b>                         | <b>(203)</b> |
| 12.1 降低汽油硫含量的必要性 .....                               | (203)        |
| 12.2 原油中的硫分布 .....                                   | (204)        |
| 12.3 FCC 过程中硫化物转化规律 .....                            | (205)        |
| 12.4 解决 FCC 汽油硫含量的方案 .....                           | (213)        |
| 12.5 脱硫助剂的作用机理、配方设计原则 .....                          | (214)        |
| 12.6 脱硫助剂的演变历程 .....                                 | (215)        |
| 12.7 国内外脱硫助剂的工业应用概况 .....                            | (217)        |
| 12.8 小结 .....                                        | (224)        |
| 参考文献 .....                                           | (225)        |
| <b>第13章 减少 FCC 烟气中 SO<sub>x</sub> 排放的硫转移助剂 .....</b> | <b>(228)</b> |
| 13.1 FCC 过程硫化物的转化规律 .....                            | (228)        |
| 13.2 FCC 烟气中 SO <sub>x</sub> 解决方案 .....              | (231)        |

|             |                                                  |       |
|-------------|--------------------------------------------------|-------|
| 13.3        | 硫转移助剂的作用机理                                       | (233) |
| 13.4        | 对硫转移助剂的要求                                        | (235) |
| 13.5        | 硫转移助剂的历史沿革                                       | (235) |
| 13.6        | 影响 $\text{SO}_x$ 助剂性能的因素                         | (236) |
| 13.7        | 硫转移助剂的失活                                         | (239) |
| 13.8        | 国内外硫转移助剂的工业应用概况                                  | (240) |
| 13.9        | 小结                                               | (251) |
|             | 参考文献                                             | (251) |
| <b>第14章</b> | <b>减少 FCC 烟气中 <math>\text{NO}_x</math> 排放的助剂</b> | (254) |
| 14.1        | 石油中的氮                                            | (254) |
| 14.2        | FCC 过程中氮化合物的转化                                   | (254) |
| 14.3        | FCC 过程 $\text{NO}_x$ 的生成                         | (256) |
| 14.4        | 影响 FCC 过程 $\text{NO}_x$ 排放的因素                    | (260) |
| 14.5        | 减少 FCC 烟气 $\text{NO}_x$ 技术                       | (262) |
| 14.6        | $\text{NO}_x$ 助剂的作用机理                            | (263) |
| 14.7        | $\text{NO}_x$ 助剂的演变过程                            | (265) |
| 14.8        | 国内外 $\text{NO}_x$ 助剂的工业应用概况                      | (265) |
| 14.9        | 小结                                               | (274) |
|             | 参考文献                                             | (274) |
| <b>第15章</b> | <b>FCC 塔底油裂化助剂</b>                               | (277) |
| 15.1        | 历史沿革                                             | (277) |
| 15.2        | 塔底油裂化助剂的作用机理                                     | (277) |
| 15.3        | 塔底油裂化助剂的类别与理化性质                                  | (279) |
| 15.4        | 塔底油裂化助剂工业应用概况                                    | (280) |
| 15.5        | 塔底油裂化助剂发展趋势                                      | (287) |
| 15.6        | 小结                                               | (288) |
|             | 参考文献                                             | (288) |
| <b>第16章</b> | <b>FCC 油浆沉降助剂</b>                                | (290) |
| 16.1        | FCC 油浆的用途                                        | (290) |
| 16.2        | 油浆催化剂粉末脱除的方法                                     | (291) |
| 16.3        | 油浆沉降助剂的作用机理                                      | (292) |
| 16.4        | 油浆沉降助剂的开发现状                                      | (292) |
| 16.5        | 油浆沉降助剂工业应用概况                                     | (294) |
| 16.6        | 小结                                               | (296) |
|             | 参考文献                                             | (296) |
| <b>第17章</b> | <b>炼油过程中的消泡剂</b>                                 | (298) |
| 17.1        | 历史沿革                                             | (299) |
| 17.2        | 消泡剂的类型与种类                                        | (300) |
| 17.3        | 消泡剂的作用机理                                         | (303) |
| 17.4        | 消泡剂在延迟焦化装置中的应用                                   | (305) |

|             |                    |              |
|-------------|--------------------|--------------|
| 17.5        | 消泡剂在气体脱硫装置中的应用     | (313)        |
| 17.6        | 消泡剂在丙烷脱沥青装置中的应用    | (314)        |
| 17.7        | 无硅消泡剂的开发与应用        | (316)        |
| 17.8        | 小结                 | (318)        |
|             | 参考文献               | (318)        |
| <b>第18章</b> | <b>润滑油脱蜡助滤剂</b>    | <b>(320)</b> |
| 18.1        | 历史沿革               | (320)        |
| 18.2        | 脱蜡助滤剂的种类           | (322)        |
| 18.3        | 脱蜡助滤剂的作用机理         | (323)        |
| 18.4        | 脱蜡助滤剂的工业应用         | (325)        |
| 18.5        | 小结                 | (329)        |
|             | 参考文献               | (330)        |
| <b>第19章</b> | <b>其他炼油助剂</b>      | <b>(331)</b> |
| 19.1        | FCC装置多产液化石油气助剂     | (331)        |
| 19.2        | FCC装置多产丙烯助剂        | (333)        |
| 19.3        | 碱洗系统黄油抑制剂          | (334)        |
| 19.4        | 铵盐分散剂              | (336)        |
| 19.5        | 原油有机氯转移剂           | (339)        |
| 19.6        | 结束语                | (340)        |
|             | 参考文献               | (341)        |
| <b>附录</b>   | <b>炼油助剂参照资料与图表</b> | <b>(342)</b> |
| 1           | 在炼油过程中各种助剂的应用情况汇总  | (342)        |
| 2           | 各种助剂在炼油装置的加入部位图例   | (350)        |
| 3           | 各种单体烃的辛烷值          | (357)        |
| 4           | 石油中典型硫化化合物的性质      | (365)        |
| 5           | 世界主要原油硫、氮、钒、镍含量一览表 | (370)        |

Akzo Nobel 公司于 2001 年 6 月在荷兰 Noordwijk 召开的催化技术会议上,较全面地介绍了 FCC 助剂的开发和使用情况。主要包括 CO 助燃剂、金属钝化剂、硫转移剂(SO<sub>2</sub>转移



剂)、固钒剂、提高汽油辛烷值助剂、降低 FCC 汽油烯烃助剂、塔底油裂化助剂和近几年才开发的 FCC 汽油脱硫助剂以及减少  $\text{NO}_x$  排放助剂等。但是, 近几年的一个发展趋势是研制使用具有多种功能(如脱硫、降烯烃)的催化剂, 从而使 FCC 催化助剂的需求量急剧减少。反倒是在各装置上使用的缓蚀剂、阻垢剂的需求量有较大幅度的稳定增长。

助剂的特征是：

(1)在工艺过程中加入,如破乳剂、阻垢剂、钝化剂和提高 FCC 汽油辛烷值助剂等;

(2) 相对于催化剂而言, 加入量有限(一般低于 10%), 只能改善、而不能抑制催化剂的作用。

(3) 相对于添加剂而言, 加入量稍大; 但不允许像添加剂一样存在于油品中, 如缓蚀剂加到常压塔顶, 与所接触的金属(塔板, 管道)反应, 形成一层保护膜, 使其免受腐蚀。此处作为助剂使用的缓蚀剂, 不允许进入到馏分油中去。又如消泡剂, 若带到产品中则会影响其质量, 或对下一道工序的催化剂造成污染。

在重要的热加工装置中,延迟焦化装置一般需添加消泡剂、抑焦剂和液收增加剂等化学助剂,如图1-3所示。

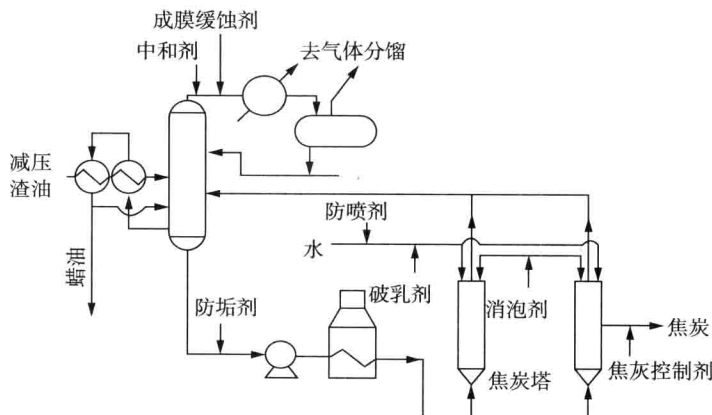


图 1-3 延迟焦化装置中使用的助剂

总而言之，助剂称得上是炼油工业中最常用的一类“剂”，其作用也非同一般。那么，助剂与催化剂、添加剂、溶剂和吸附剂有什么异同，本手册所论述的助剂的定义是什么，它们都用在什么装置上，到底起什么作用，这就是本章所要论述的。而各种助剂的发展历程、作用机理、主要产品及其工业应用情况，则将在以后各章陆续作详细介绍。

### 1.1 炼油工业中“剂”的概念

“剂”的种类繁多，在化工、炼油、轻工、电子、食品、纺织、冶金和建工等工业部门中都有广泛的应用。但是，由于各种“剂”出现的年代不一，发展水平、应用范围相差悬殊，导致不同行业关于“剂”的概念和分类不太一致，甚至有的还大相径庭。这给技术交流和用户选用都带来了不必要的障碍。十几年来，各行业的科技工作者对“剂”的分类已经做了不少工作，但仍不尽人意。如有的把“剂”与“助剂”几乎等同起来，将“助剂”分成 90 大类，催化剂、溶剂和添加剂（如抗氧剂、缓蚀剂等）均归属到“助剂”类<sup>[4]</sup>。也有的解释为“助剂又称添加剂或配合剂，塑料加工中有一千多种<sup>[5]</sup>”。在有关石油加工的书籍中有的则把“裂化催

化剂、金属钝化剂、CO 助燃剂、助辛烷值剂”并列提出，有的则称裂化催化剂(包括金属钝化剂、CO 助燃剂、助辛烷值剂等)。

为了适应国民经济发展的需要，满足生产、科研和销售工作中各类工作人员的不同需求，明确“剂”的概念，确切划分“剂”的类别是十分必要的。

词典中对“剂”的解释为：“物之配合而成者曰剂，如药剂。”(词源，孝胥署检)。

“指某些起化学作用或物理作用的物质：杀虫剂，冷冻剂。”(现代汉语词典，第6版，614页，中国社会科学院语言研究所词典编辑室编，北京：商务印书馆，2012)。

这些解释尚嫌过于笼统，不能将迅速发展的“剂”的概念明确化。炼油工业中“剂”的概念比较宽，目前虽尚无确切的定义，但已有约定俗成的说法。中国石油化工集团公司前几年已有管理“剂”的“三剂处”，即把炼油工业中常用的“剂”分为催化剂、添加剂和助剂三大类进行统一管理。若再加上炼油工业中常用的溶剂和吸附剂，则可以初步将“剂”分为五类。

本书将“剂”定义为：协助促进化学作用或物理作用的物质。当然，更重要和更具实用性的是“剂”的分类。

## 1.2 炼油工业中“剂”的分类

炼油工业中的“剂(Agent)”，包括催化剂(catalyst)、添加剂(additive)、助剂(assistant)、溶剂(solvent)和吸附剂(adsorbent)五大类，在炼油厂循环水中大量使用的水处理剂(water-stabilizing agent)，通常归入添加剂类，如图1-4所示。多数“剂”是液态和固态的，气态“剂”占极少数。

为了便于区分如此众多的剂，使之各归其所，首先对上述五类剂的异同点作一比较，详见表1-1。

表1-1 炼油工业中五类剂的异同点

| 项目    | 催化剂              | 添加剂                 | 助剂                   | 溶剂     | 吸附剂                |
|-------|------------------|---------------------|----------------------|--------|--------------------|
| 加入量   | 大                | 小                   | 较小                   | 大      | 较大                 |
| 与原料关系 | 充分接触             |                     |                      | 充分接触   | 充分接触               |
| 与产品关系 | 不进入              | 全部进入                | 避免进入                 | 不允许进入  | 不允许进入              |
| 化学反应  | 加快反应速度           | 留在油品(原料)内反应         | 参加某些反应               | 基本不发生  | 基本不发生              |
| 自身变化  | 基本无变化            | 形成反应产物              | ①形成反应产物；②有变化，最后恢复原状  | 基本无变化  | 基本无变化              |
| 自身形态  | 固、液              | 液、固、气               | 液、固、气                | 液      | 固、液                |
| 自身组成  | 金属及其氧化物，有(无)机化合物 | 有(无)机化合物及其盐类，单质或氧化物 | 金属及其氧化物，有(无)机化合物及其盐类 | 单质或混合物 | 各种活性炭和金属、非金属氧化物，溶剂 |

依据上述的分类，有的不一定只归属于某一类，如缓蚀剂，既属于添加剂，又属于助剂。实际上，一些助剂最早便是由添加剂移植过来的。又如固钒剂，是助剂之一；但当这种活性组分混合在催化剂载体上时，便成为一种新型催化剂了。又如有的吸附剂，有时本身