

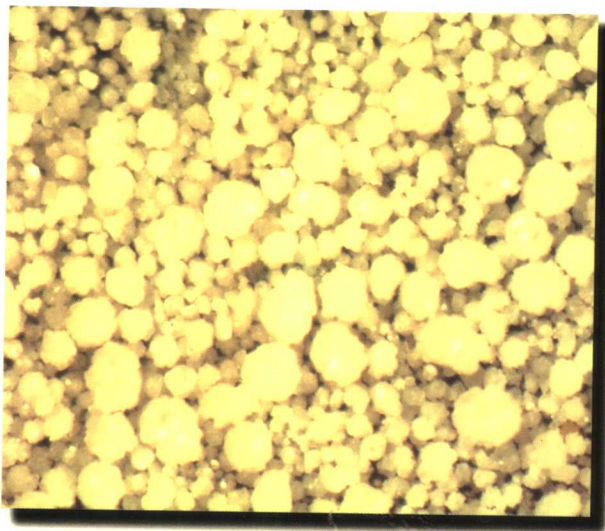


当代石油和石化工业技术普及读本

炼油助剂

中国石油和石化工程研究会 组织编写

张广林 龚旭辉 执笔



中国石化出版社

当代石油和石化工业技术普及读本

炼油助剂

中国石油和石化工程研究会 组织编写

张广林 龚旭辉 执笔

中国石化出版社

图书在版编目(CIP)数据

炼油助剂/中国石油和石化工程研究会 组织编写.
—北京:中国石化出版社,2005
(当代石油和石化工业技术普及读本)
ISBN 7-80164-909-5

I. 炼… II. 中… III. 石油炼制-助剂-普及读物
IV. TE624.8-49

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 115706 号

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.cn

北京精美实华图文制作中心排版

北京大地印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

850 × 1168 毫米 32 开本 4 印张 73 千字
2006 年 3 月第 1 版 2006 年 3 月第 1 次印刷
定价:10.00 元

前 言

《当代石油和石化工业技术普及读本》(以下简称《普及读本》)第一版于1999年组织编写,2000年完成全部出版工作。第一版《普及读本》共出版了11个分册,其中上游4个分册,包括勘探、钻井和完井、开采、油气集输与储运系统;下游7个分册,包括石油炼制——燃料油品、石油炼制——润滑油和石蜡、乙烯、合成树脂、合成橡胶、合成纤维、合成氨和尿素。

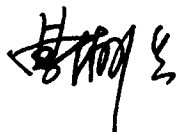
从一开始组织编写《普及读本》,我们就把这套书的读者对象定位在管理人员和非本专业技术人员,立足于帮助他们在较短的时间内对石油石化工业技术的概貌有一个整体了解。这套丛书列入了新闻出版总署“十五”国家科普著作重点出版规划;出版后在社会上,尤其是在石油石化行业和各级管理部门产生了良好影响;为了满足读者的需求,部分分册还多次重印。《普及读本》的出版发行,对于普及石油石化科技知识、提高技术人员和管理人员素质起到了积极作用,并荣获2000年度中国石化集团公司科技进步三等奖。

近年来,石油石化工业又有了快速发展,先进技术不断涌现;海洋石油勘探开发、天然气开发与利用在行业发展和国民经济中的地位越来越重要;随着时间推

移，原有分册中的一些数据已经过时，需要更新；各方面读者也反映，要求继续补充编写一些新的分册等。在征求各方面专家意见的基础上，我们决定对原先出版的11个分册进行修订，并补充编写9个新的分册，包括海洋石油勘探、海洋石油开发、天然气开采、天然气利用、石油沥青、炼油催化剂、炼油助剂、加油站、绿色石油化工。这9个分册分别邀请中海油、中石油、中石化以及中国石油和石化工程研究会相关领域的专家进行编写。原有分册的修订工作主要是补遗、更新、完善，不做大的结构性变动。

《普及读本》第二版修订、增补工作得到了中国石油化工股份有限公司的大力支持；参与丛书修订、编写工作的离退休专家、教授，勤勤恳恳、兢兢业业，其奉献和敬业精神令人感动。在此，谨向他们表示诚挚的敬意和衷心的感谢！

中国工程院院士



二〇〇五年八月八日

《当代石油和石化工业技术普及读本》

编委会

主任：曹湘洪

编委：(按姓氏笔画为序)

王子康	王少春	王丙申	王协琴
王国良	王毓俊	尤德华	亢峻星
刘积文	刘镜远	孙梦兰	孙殿成
孙毓霜	陈宝万	陈宜焜	张广林
张玉贞	李润清	李维英	吴金林
吴明胜	法琪璘	庞名立	赵 怡
官 敬	贺 伟	郭其孝	贾映萱
徐喙东	秦瑞岐	翁维琬	龚旭辉
黄伯琴	梁朝林	董恩环	程曾越
廖谟圣			

目 录

第一章 概述	(1)
第一节 炼油助剂的发展	(2)
第二节 炼油助剂的分类	(4)
第三节 炼油助剂的使用概况	(5)
第四节 合理使用炼油助剂	(7)
第五节 展望	(8)
参考文献	(9)
第二章 原油预处理助剂	(10)
第一节 原油破乳剂	(10)
第二节 原油脱钙剂	(16)
参考文献	(21)
第三章 炼油过程助剂	(22)
第一节 炼油过程中的强化蒸馏助剂	(22)
第二节 炼油过程中的缓蚀剂	(26)
第三节 炼油过程中的阻垢剂	(33)
第四节 炼油过程中的消泡剂	(39)
第五节 延迟焦化装置增加液体收率助剂	(44)
第六节 润滑油脱蜡助滤剂	(48)
参考文献	(53)

第四章 催化剂助剂	(55)
第一节 催化裂化催化剂的金属钝化剂.....	(55)
第二节 催化裂化塔底油裂解助剂.....	(61)
第三节 催化裂化中的固钨剂.....	(65)
参考文献	(70)
第五章 改善产品分布和质量的助剂	(71)
第一节 提高催化裂化汽油辛烷值助剂.....	(71)
第二节 降低催化裂化汽油烯烃助剂.....	(76)
第三节 催化裂化汽油脱硫助剂.....	(83)
第四节 催化裂化增产丙烯助剂.....	(89)
第五节 催化裂化油浆催化剂粉末沉降 助剂.....	(96)
参考文献	(101)
第六章 环保和节能助剂	(103)
第一节 减少催化裂化烟气中 SO_x 排放的硫转 移剂.....	(103)
第二节 降低催化裂化烟气中 NO_x 助剂	(108)
第三节 催化裂化催化剂再生过程中的 CO 助燃剂.....	(113)
参考文献	(119)

第一章 概 述

在炼油工业中，使用着各种助剂。如炼油厂的第一道工序，即在进行原油预处理时，就要加破乳剂，进行脱盐脱水，以确保常减压蒸馏等后续装置的正常运转，有时还要加脱钙剂。为了节能降耗，延长开工周期，还广泛使用阻垢剂、缓蚀剂。炼油厂的催化裂化(FCC)装置，是主要的二次加工装置，所使用的助剂更多达 10 种以上，主要包括 CO 助燃剂、提高汽油辛烷值助剂、硫转移剂(SO_x 转移剂)、金属钝化剂、固钒剂、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 NO_x 排放的助剂等。使用何种助剂，需根据装置的进料、工艺条件和产品需求而定，以获取最大经济效益和社会效益为原则。

炼油助剂的特点是：

(1) 在工艺过程中加入，如破乳剂，阻垢剂，钝化剂，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。

第一节 炼油助剂的发展

近 20 多年来，随着原油的重质化、劣质化以及高质量轻质油品需求量的增加、环保要求的不断严格，在炼油过程中使用助剂，已相当普遍。当然，每一种助剂的开发和使用，都是适应了当时炼油技术的发展。如炼制含硫原油对设备腐蚀严重，在更换钢材的同时，开发应用了缓蚀剂，使防蚀成本大为降低，同时延长了装置的运转周期。又比如渣油 FCC 技术的发展，导致催化剂钒、镍中毒，于是开发了钝化剂。为了提高 FCC 汽油质量，开发了辛烷值助剂。为了减少环境污染，开发了硫转移助剂。让一种裂化催化剂同时具备多种性能是不现实的，而助剂则可补充某种急需的性能，如当市场需要液化石油气时，加入多产液化石油气助剂，便可适时满足市场需要，增加了装置的灵活性。各种助剂的开发与工业化年代见图 1-1。

生产实践证明，使用助剂可达到如下效果：

- (1) 保证操作稳定(原油破乳剂、脱钙剂等)；
- (2) 抑制设备腐蚀，防止设备堵塞，减少装置能耗，延长运转周期(缓蚀剂、阻垢剂、消泡剂等)；
- (3) 提高加工能力(润滑油脱蜡装置的助滤剂)；

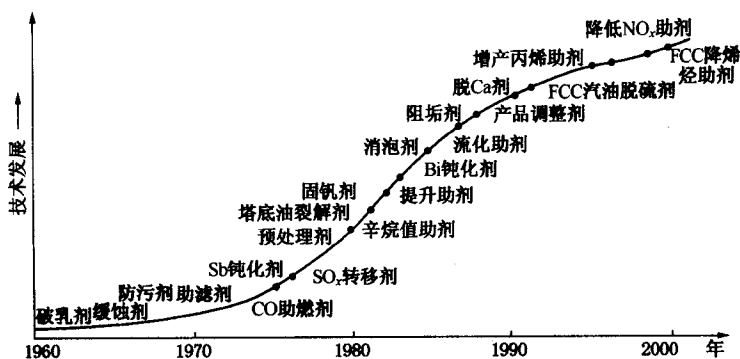


图 1-1 炼油助剂的开发历程

(4) 改善 FCC 催化剂的活性和选择性(FCC 的钝化剂、固钒剂等)；

(5) 提高产品质量(FCC 汽油辛烷值助剂、降低 FCC 汽油烯烃助剂、FCC 汽油脱硫助剂等)；

(6) 减少环境污染(降低 FCC 再生烟气中 SO_x 的硫转移助剂和降低 NO_x 助剂等)；

(7) 节能降耗(FCC 的 CO 助燃剂，也有减少排气污染作用)；

(8) 增加轻质油产品收率(强化蒸馏助剂、FCC 塔底油裂化助剂、增加延迟焦化液体产率助剂等)。

另外，助剂使用效果可迅速观测到，也促进了它的发展。比如 CO 助燃剂，使用几分钟便可见效；硫转移助剂在几小时、最长几天之内便可看出效果。总之，正确选择、合理使用助剂，常可起到事半功倍的效果。近年来，国内外炼油工作者都十分重视研究和开发助剂，

并不断有新助剂问世。可以预计炼油助剂有相当大的发展潜力。

1998年到2005年的这段时间内，全世界助剂的总需求量增加了3倍。以FCC助剂为例(图1-2)，FCC汽油脱硫助剂的需求量在2004年跃居第2位，减少NO_x排放助剂2001年才开始工业应用，但增长很快，2005年将跃居第3位。在各装置上使用的缓蚀剂、阻垢剂的需求量也将有较大幅度的增长。

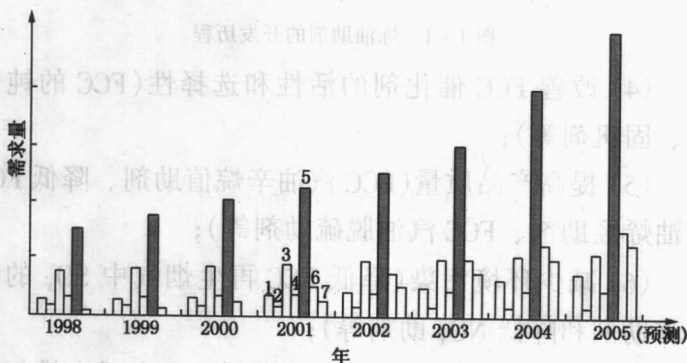


图 1-2 世界 FCC 助剂需求预测

注：图中每组次序与图标次序相同

1—塔底油裂化助剂；2—CO助燃剂；3—硫转移剂；

4—金属钝化剂；5—辛烷值助剂；6—脱硫助剂；7—降低NO_x助剂

第二节 炼油助剂的分类

炼油助剂按基本组成和属性可分为有机助剂和无机助剂两种。

按助剂的形态可分为三种，即固态、液态和气态。FCC 装置中使用的助剂，除钝化剂外，多数是固态的。硫转移助剂则是既有固态，也有液态的。其他装置使用的多为液态的。气态助剂目前只有 FCC 装置中的助提升剂和还原性气体钝化剂两种，由于很少使用，故不作介绍。

按助剂的作用分，则大体上可分为五类(表 1-1)。其中不少助剂兼有多种作用。如阻垢剂，由于它减少了结垢，使换热器热效率提高，因而有节能效果；又由于它减少了管道堵塞，因而有助于延长开工周期；同时也减少了垢下腐蚀。又如助燃剂的加入，使 FCC 装置再生烟气中的 SO_x 大幅度减少，环保效应十分显著，同时也回收了大量热量。

表 1-1 按助剂的作用分类

序号	作用	助剂名称
1	原油预处理助剂	破乳剂，脱钙剂等
2	炼油过程助剂	强化蒸馏助剂，缓蚀剂，阻垢剂，消泡剂，助滤剂，增加延迟焦化液体收率助剂等
3	催化剂助剂	钝化剂，裂解助剂，固钒剂，助燃剂
4	改善产品质量的助剂	提高 FCC 汽油辛烷值助剂，FCC 汽油脱硫助剂，FCC 汽油降烯烃助剂，FCC 多产丙烯助剂等
5	环保和节能助剂	硫转移剂，助燃剂，降低 NO_x 助剂等

第三节 炼油助剂的使用概况

使用助剂最多的是常减压蒸馏装置和 FCC 装置(见图 1-3 和图 1-4)。使用范围最广的是缓蚀剂和

阻垢剂，几乎所有装置都使用它。其中常减压蒸馏装置使用的助剂在 20 世纪 60 年代已相当普遍。常说的“一脱四注”或“一脱三注”，即包括了注缓蚀剂。特别是我国近年来高酸值原油的开采和进口含硫原油的增加，常减压蒸馏装置腐蚀严重，助剂的合理使用就更不容忽视。FCC 装置是炼油厂重要二次加工装置，无论是改善产品分布、提高产品质量，还是装置的节能、环保，都离不开助剂的正确选择和合理使用。

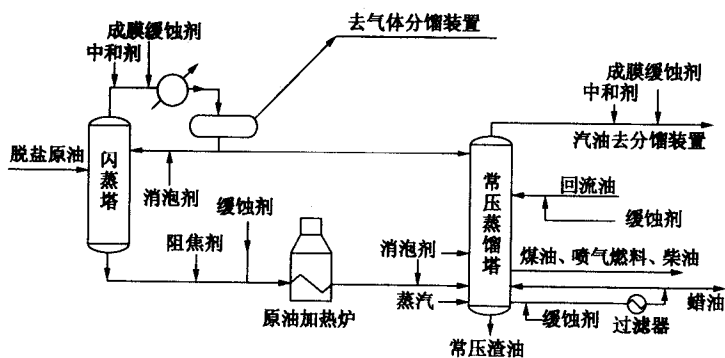


图 1-3 常压蒸馏装置使用的助剂

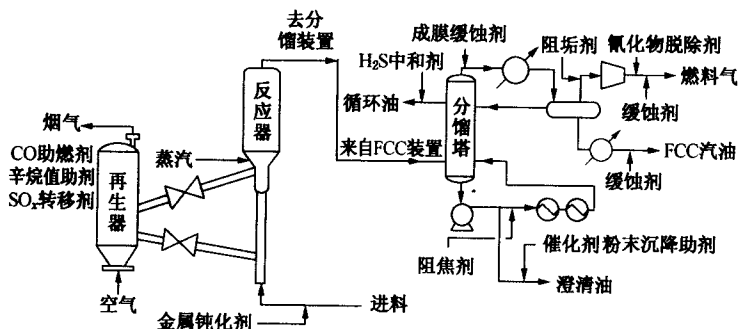


图 1-4 FCC 装置使用的助剂

第四节 合理使用炼油助剂

1. 首先要调整好操作参数，然后再考虑助剂的作用

例如为解决 FCC 分馏塔塔底换热器结垢问题，加阻垢剂是有效的；但首先应弄清结垢的原因，调整好操作条件，尽量减少结垢。如操作条件在可能的条件下已得到优化，这时再加入少量助剂，才能起到应有作用。

2. 加入量适宜

助剂的使用是加入量少，见效快而且持久；但是助剂毕竟是辅助性的，它只能起到增效作用，对 FCC 而言，只能起到补充、改进催化剂的功能。因此，在研制、使用任何助剂时，都应考虑与催化剂的复合效应，考虑装置的综合效益，考虑对下游工序的影响，做到技术上可行，经济上合理。要控制合理的加入量。助剂加入量过多，一是增加费用；二是效果不一定明显；三是还可能影响催化剂的性能。如 CO 助燃剂，辛烷值助剂等，一旦加入量太高，便起到稀释主催化剂的不良作用。又如在电脱盐罐之后加入 NaOH，目的是中和 $MgCl_2$ 和 $CaCl_2$ ，防止生成腐蚀性很强的 HCl，一般以控制凝结水中 Cl^- 浓度小于 20 微克/克即可；若过量便会造成 $Mg(OH)_2$ 和 $Ca(OH)_2$ 在原油预加热炉管内析出，堵塞炉管， Na^+ 进入到原料油中甚至影响到 FCC 催化剂的寿命。

3. 注意助剂间的相互影响

加入助剂种类最多的是常减压蒸馏装置和 FCC 装

置，在这两个装置中加入助剂要注意其相互影响。

4. 加入方式与部位要合适

为了充分发挥助剂的作用，要选择合适的加入部位和加入方式。如金属钝化剂，为保证其与原料油进入提升管反应器之前就均匀混合，不致过早分解，选择加注点应遵循如下几点：①加注在原料油管道中，加注点离提升管距离最好在4米以上，以便有足够长的混合段；②加注点应在所有加热器之后，防止钝化剂的过早分解；③原料油管道内应尽可能为湍流以保证其均匀混合；④在有效的混合管段里，应防止出现死角或死区。

5. 注意助剂的负面效应

当使用某种助剂时要考虑到对其他助剂的影响，还要考虑到对下游装置的影响。如某加氢裂化装置，脱硫醇系统曾出现跑胺事故，经分析化验，确认是从脱丁烷塔顶挥发线注入的K-157缓蚀剂（一种表面活性剂）随液化石油气带入脱硫系统，导致胺液发泡跑出。停用后即解决了问题，脱丁烷塔则更换了挥发线的材质，以防腐蚀过快。

6. 实现助剂加入量的计算机优化控制

为了发挥各种助剂的复合效果，掌握最佳注入量，应建立相应的数学模型，实现计算机优化控制。

第五节 展 望

相对于催化剂和添加剂而言，炼油助剂出现得较晚一些；但在优化产品分布、提高产品质量和节能、环保

等诸方面，正在发挥着重要作用，并且还有相当大的发展空间。针对我国进口含硫原油量的不断增加和炼油技术的特点：FCC 加工能力占到原油加工量的近 40%。因而在商品车用汽油中 FCC 汽油(烯烃含量一般 40%以上)的调合比例达到 80%以上。导致车用汽油烯烃含量偏高，硫含量偏高(车用汽油中 90%以上的硫来自 FCC 汽油)，在排气污染方面无法达到更高的标准。进入 21 世纪以来，我国在改进、优化炼油工艺和催化剂的同时，炼油助剂的开发也取得了长足进步，其中比较有代表性的是开发出了有自主知识产权的 FCC 汽油降烯烃助剂和脱硫助剂，使我国的车用汽油质量接近了世界先进水平。从而也说明我国炼油助剂的开发正在进入创新阶段。目前，本书所介绍的各种炼油助剂我国多数都已能生产，但质量方面与国外同类产品尚有差距，需要进一步的改进与提高，以获得更大的质量效果、经济效益和社会效益。

预计，随着我国炼油工业的发展，未来几年炼油助剂的开发将步入活跃期。

参 考 文 献

- 1 张广林,王国良主编. 炼油助剂应用手册. 北京:中国石化出版社,2003
- 2 Smit C P. Akzo Catalyst Courier. 2000,(39):1~2
- 3 最新工业助剂大全编写组编. 最新工业助剂大全. 北京:化学工业出版社,1997