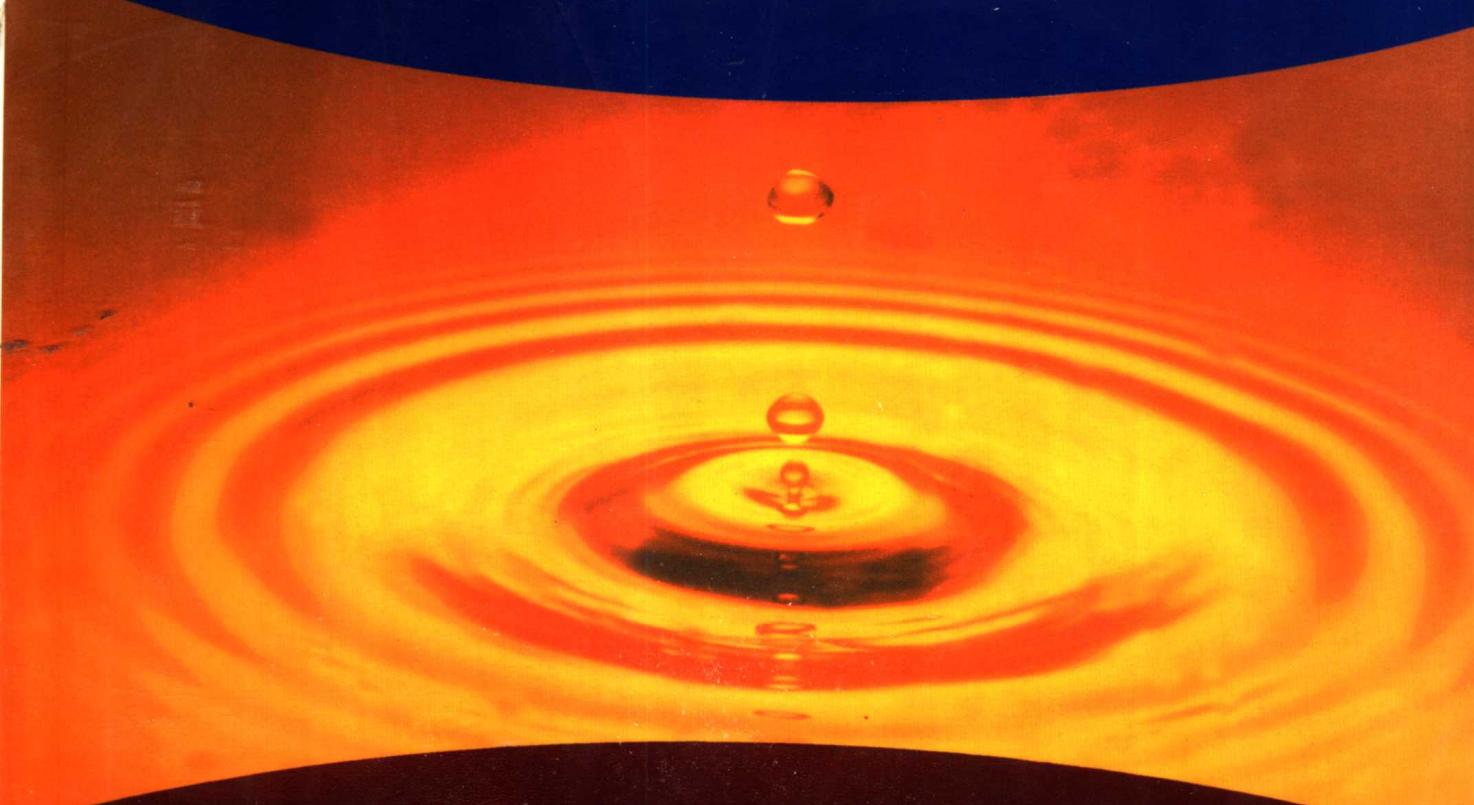


☆高等学校教材☆

# 石油加工助剂

## 作用原理与应用

唐晓东 编著



石油工业出版社

高等学校教材

# 石油加工助剂 作用原理与应用

唐晓东 编著

石油工业出版社

北京·天津·上海·南京·武汉·广州·成都·西安

## 内 容 提 要

本书从石油加工助剂作用原理和工业应用角度出发,以炼油助剂和石油产品添加剂为主要讨论对象,全面系统地介绍了石油加工助剂的发展、种类、化学结构、作用原理和工业应用。本书特色在于:理论与工业实践并重,首次将炼油助剂技术和石油产品添加剂技术进行了有机结合,体系新颖独特,注重石油加工助剂技术领域的新进展,具有相当的知识广度和适中的理论深度,将有助于提高读者分析解决石油加工助剂问题的能力。全书共分两篇七章:绪论,第一篇,原油常减压蒸馏助剂,催化裂化助剂,其它炼油过程助剂;第二篇,燃料添加剂,润滑油添加剂,其它润滑剂添加剂。本书可作为高等院校石油加工及相关专业师生、研究生的教材或教学参考书,亦可供从事石油加工助剂研究、生产和应用的工程技术人员阅读参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

石油加工助剂作用原理与应用/唐晓东编著.

北京:石油工业出版社,2004.10

高等学校教材

ISBN 7-5021-4793-4

I. 石…

II. 唐…

III. 石油炼制 - 助剂

IV. TE624.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 097919 号

---

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址:[www.petropub.com.cn](http://www.petropub.com.cn)

总 机:(010)64262233 发行部:(010)64210392

经 销:全国新华书店

印 刷:西南石油学院印刷厂

---

2004 年 11 月第 1 版 2004 年 11 月第 1 次印刷

787 毫米×1092 毫米 开本:1/16 印张:13.25

字数:330 千字 印数:1—3000 册

---

定价:18.00 元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

## 前　　言

石油加工过程和石油产品性能调和都是在炼油厂内完成的,前者使用炼油助剂,后者使用石油产品添加剂,二者紧密结合,对提高石油产品产量、质量和性能以及增加产品规格种类起着不可替代的作用。因此,本书首次将它们合称为石油加工助剂。

石油加工助剂是指在石油加工过程和石油产品中加入的起物理作用或化学作用的少量物质,又称为石油添加剂。近70年来,为了优化石油加工过程单元操作和提高石油产品的数量和性能水平,石油加工助剂经过长期的研究开发与生产实践,已逐步成为一个独立的石油化学品门类。在炼油工业比较发达的国家里,石油加工助剂已成为精细化学品的重要分支。

有趣的是,虽然石油加工单元操作先于石油产品调和,但是石油产品添加剂的开发利用却远早于炼油助剂。第一个石油产品添加剂是1923年美国推出的四乙基铅汽油抗爆剂,而炼油助剂的开发利用则是近30年的事情,但这并不意味着炼油助剂不重要。石油加工助剂具有用量少、见效快、加注灵活、使用方便和效益高的特点,在改善产品性能与质量、提高产品收率、增加产品规格种类、延长装置开工周期、降低操作费用、减轻环境污染和维护设备、稳定操作等方面起着重要的作用。全世界使用的石油加工助剂品种数以千计,名目繁多。

目前,随着世界原油呈现出重质化与劣质化的趋势、世界经济发展对高质量轻质油品需求的不断增长以及世界各国对环境保护提出越来越苛刻的要求,致使炼油工业对石油加工助剂技术提出了更新更高的要求,使后者在这二十多年中用量大幅度增长,质量稳步提高,品种不断更新换代,并继续显示出快速发展的势头。为了适应日益发展的石油加工助剂研发应用的需要,在试用多年由作者编写《石油产品添加剂》讲义基础上,经过大量修改和增补,编写了《石油加工助剂作用原理与应用》一书。

本书系统地阐述了石油加工助剂发展、种类、化学结构、作用原理与工业应用以及新进展。全书共分两篇七章:第一章,绪论;第一篇,炼油助剂(第二、三、四章);第二篇,石油产品添加剂(第五、六、七章)。限于篇幅,本书基本不涉及石油加工助剂的制备、分析及评定方法,这部分内容可以在教学过程中进行适当的补充。

本书承蒙中国石油化工股份有限公司济南分公司唐清林教授级高级工程师审阅,并提出了宝贵的意见。在成书过程中,还得到了西南石油学院教材建设委员会、教务处和化学化工学院的大力支持。在此一并表示感谢。

由于编者水平有限,本书错误在所难免,敬请同行和读者批评指正。

编　者  
2004年8月

# 目 录

<b>第一章 绪论 .....</b>	(1)
1.1 石油加工助剂概述 .....	(1)
1.2 炼油助剂 .....	(2)
1.3 石油产品添加剂 .....	(8)
 <b>第一篇 炼油助剂</b>	
<b>第二章 原油常减压蒸馏助剂 .....</b>	(16)
2.1 原油破乳剂 .....	(16)
2.2 原油脱钙剂 .....	(22)
2.3 原油蒸馏活化剂 .....	(26)
2.4 馏分油脱酸剂 .....	(29)
<b>第三章 催化裂化助剂 .....</b>	(33)
3.1 FCC 金属钝化剂 .....	(33)
3.2 FCC 固钒剂 .....	(40)
3.3 FCC 塔底油裂化助剂 .....	(46)
3.4 降低 FCC 汽油烯烃助剂 .....	(48)
3.5 提高 FCC 汽油辛烷值助剂 .....	(52)
3.6 FCC 多产 LPG 助剂 .....	(56)
3.7 FCC 再生过程 CO 助燃剂 .....	(57)
3.8 FCC 硫转移剂 .....	(61)
3.9 脱 NO <sub>x</sub> 助剂 .....	(64)
3.10 FCC 汽油脱硫剂 .....	(65)
3.11 FCC 柴油稳定剂 .....	(68)
3.12 FCC 油浆沉降助剂 .....	(70)
<b>第四章 其它炼油过程助剂 .....</b>	(72)
4.1 炼油过程中的缓蚀剂 .....	(72)
4.2 炼油过程中的阻垢剂 .....	(79)
4.3 炼油过程中的消泡剂 .....	(87)
4.4 润滑油脱蜡助剂 .....	(91)
4.5 裂解气碱洗系统黄油抑制剂 .....	(94)
 <b>第二篇 石油产品添加剂</b>	
<b>第五章 燃料添加剂 .....</b>	(97)

5.1 汽油抗爆剂 .....	(97)
5.2 汽油清净剂 .....	(102)
5.3 柴油十六烷值改进剂 .....	(106)
5.4 柴油低温流动改进剂 .....	(109)
5.5 防腐杀菌剂 .....	(111)
5.6 润滑性能改进剂 .....	(113)
5.7 抗静电剂 .....	(115)
5.8 防冰剂 .....	(116)
5.9 抗氧剂 .....	(119)
5.10 金属钝化剂 .....	(122)
5.11 缓蚀剂 .....	(124)
5.12 助燃剂 .....	(126)
5.13 其它燃料添加剂 .....	(130)
<b>第六章 润滑油添加剂 .....</b>	<b>(134)</b>
6.1 载荷添加剂 .....	(134)
6.2 清净剂 .....	(144)
6.3 分散剂 .....	(149)
6.4 粘度指数改进剂 .....	(152)
6.5 降凝剂 .....	(156)
6.6 抗氧抗腐蚀剂 .....	(159)
6.7 金属减活剂 .....	(164)
6.8 防锈剂 .....	(166)
6.9 抗泡剂 .....	(170)
6.10 乳化剂和抗乳化剂 .....	(173)
6.11 防霉剂 .....	(176)
6.12 其它润滑油添加剂 .....	(178)
<b>第七章 其它润滑剂添加剂 .....</b>	<b>(184)</b>
7.1 合成润滑油添加剂 .....	(184)
7.2 可生物降解润滑剂添加剂 .....	(190)
7.3 润滑脂添加剂 .....	(193)
7.4 固体润滑剂添加剂 .....	(199)
<b>参考文献 .....</b>	<b>(204)</b>

# 第一章 絮 论

## 1.1 石油加工助剂概述

### 1.1.1 石油加工助剂的概念

“剂”的种类繁多，在化工、炼油、轻工、食品、纺织和建工等部门中都有广泛的应用。石油加工助剂是指在石油加工过程和石油产品中加入的起物理作用或化学作用的少量物质，又称为石油添加剂。在石油加工过程中使用的助剂称为炼油助剂，如破乳剂、缓蚀剂、阻垢剂、金属钝化剂、CO 助燃剂、FCC 汽油辛烷值助剂、硫转移剂和消泡剂等等。它们在改善产品分布、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，起着重要的作用。

在石油产品中使用的助剂则称为石油产品添加剂，如汽油抗爆剂，十六烷值改进剂，清净分散剂，润滑油抗磨剂，润滑脂添加剂，石蜡添加剂和沥青添加剂等。它们在提高石油产品性能与质量以及增加产品规格种类方面起着不可替代的作用。

### 1.1.2 石油加工业中剂的分类

石油加工业中使用的剂，包括催化剂、添加剂、助剂和溶剂四大类，在炼油厂循环水中大量使用的水处理剂，通常归入添加剂类。多数剂是液态和固态的，气态剂占极少数。石油加工业中剂的分类和比较分别见表 1-1 和表 1-2 所示。

表 1-1 石油加工业中剂的分类

分 类		示 例
炼油催化剂		FCC 催化剂，加氢催化剂，重整催化剂，醚化催化剂和烷基化催化剂等
石油加 工助剂	炼油助剂	预处理助剂，加工过程助剂，催化剂助剂，溶剂助剂和水处理剂等
	石油产品添加剂	燃料油添加剂，润滑油(脂)添加剂，金属加工油添加剂，石蜡添加剂，沥青添加剂等
溶 剂		脱沥青溶剂，脱蜡溶剂，气体脱硫溶剂，润滑油精制溶剂等

表 1-2 石油加工业中各类剂的比较

项 目	炼油催化剂	炼 油 助 剂	石油产品添加剂	溶 剂
加 入 量	大	较 小	小	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	避免进入	全部进入	不允许进入
化 学 反 应	加快反应速度	参加某些反应	留在油品(原料)内反应	基本不发生
自 身 变 化	无变化	无变化，形成反应产物； 有变化，最后恢复原状	形成反应产物	无变化

续表

项 目	炼油催化剂	炼 油 助 剂	石油产品添加剂	溶 剂
形 态	固,液	液,固,气	液,固	液
组 成	金属及其氧化物,有(无)机化合物	金属及其氧化物,有(无)机化合物及其盐类	有(无)机化合物及其盐类,单质或氧化物	单质或混合物

根据上述的分类,有的剂不一定只归属于某一类,如缓蚀剂,既属于助剂,又属于添加剂。在这些剂中,添加剂和助剂是最容易混淆的两类剂。

## 1.2 炼油助剂

### 1.2.1 炼油助剂的发展

炼油助剂和炼油催化剂、石油产品添加剂一起,合称为炼油工业中“三剂”。尽管其使用量和重要性尚不及后两者,但是近 20 多年来,随着原油的重质化、劣质化以及高质量与轻质油品需求量的增加、品质的提高和环保要求的不断严格,在炼油过程中加入助剂,也已相当普遍。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。例如,加工含硫原油,对设备腐蚀严重,在更换钢材的同时,开发了缓蚀剂,使防蚀成本大为降低,并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 V、Ni 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 S 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,助剂则可补充某种急需的性能,如多产液化石油气(LPG)助剂。当市场需要 LPG 时,加入便可满足市场需要,增加了装置的灵活性。

我国炼油助剂的研发与应用情况见表 1-3。

表 1-3 我国炼油助剂的开发与应用情况

年 代	开 发 与 应 用	研 发 单 位
1977 ~ 1979	研制含 Pt CO 助燃剂,在玉门炼油厂应用成功	RIPP
1980	FCC 金属钝化剂(二异丙基硫代磷酸锑)试产成功	上海试剂四厂, LPEC
1980 ~ 1982	试生产 CO 助燃剂(CZ - 1 和 CA - 2)150 吨	长岭催化剂厂
1981	研制成功含 Pd CO 助燃剂	RIPP
1986 ~ 1989	FCC 汽油辛烷值助剂在天津第一石油化工厂试用成功	RIPP
	LMP 系列钝化剂产品,在天津、武汉、镇海等地炼油企业使用	RIPP, LPEC 炼制研究所
1989	高强度 5 号 CO 助燃剂在乌鲁木齐石油化工总厂工业应用	RIPP
1989 ~ 1991	MP - 25 钝化剂先后在九江、武汉、洛阳等地炼油企业使用	RIPP
1993 ~ 1995	开发成功无机复合型钝化剂并在茂名等企业使用	LPEC 炼制研究所
1995 ~ 1997	SF 系列阻垢剂在齐鲁石化公司胜利炼油厂等企业使用	华东理工大学
1996 ~ 1998	抗磨型 KM 系列 CO 助燃剂开发成功并工业应用	临淄助燃剂厂
1997	RIPP - 1421 阻垢剂在广州石油化工总厂工业应用	RIPP
1999 ~ 2000	S 转移剂(液体,固体)开发成功并在茂名、镇海等企业使用	LPEC 炼制所, RIPP
1999 ~ 2000	降低 FCC 汽油 S 含量助剂研究成功	RIPP, LPEC 炼制所

续表

年 代	开 发 与 应 用	研 发 单 位
1999	HAF 型加氢裂化阻垢剂在茂名 VRDS 应用	LPEC 炼制所
2000	LAP 降低烯烃助剂开发成功并在多套 FCC 装置应用	LPEC 炼制所
2001	钙钛矿结构金属氧化物 CO 助燃剂	RIPP, 天津石化公司
2001	多产柴油助剂	LPEC 炼制研究所
2003 ~ 2004	馏分油脱酸剂开发成功并在中海油沥青股份有限公司应用	西南石油学院

注: RIPP - 中国石化石油化工科学研究院;

LPEC - 中国石化洛阳石化工程公司。

### 1.2.2 炼油助剂的分类和作用

#### 1) 炼油助剂的作用

- ①保证操作稳定(原油破乳、脱钙剂);
- 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);
- ③提高加工能力(润滑油脱蜡装置的助滤剂);
- ④保护 FCC 催化剂的活性和选择性(FCC 的辛烷值助剂、固钒剂、流化助剂);
- ⑤改善产品分布,提高产品质量(FCC 的辛烷值助剂、降低 FCC 汽油烯烃助剂等);
- ⑥减少环境污染(降低 FCC 再生烟气中 SO<sub>x</sub> 的 S 转移剂);
- ⑦节能降耗(FCC 的 CO 助燃剂,也有减少排气污染作用);
- ⑧增加轻质油收率,提高柴汽比(塔底油裂化助剂)。

通常地,助剂使用效果可以迅速观测到,也促进了它的发展。比如 CO 助燃剂,使用几分钟后便可觉察;硫转移助剂在几小时、最长几天之内便可看出效果。助剂价格虽然昂贵,如 Pt 型 CO 助燃剂价格为催化剂的 10 ~ 50 倍,S 转移助剂为 5 ~ 15 倍,但因用量小、效果大,仍有很大收益。总之,正确选择、合理使用助剂,能起到事半功倍的效果。

#### 2) 炼油助剂的分类

由炼油助剂的分类表 1-4 可以看出:

- ①按助剂的基本属性可分为有机和无机两种,其中金属钝化剂既有有机化合物,也有少数无机化合物(如水基粉末 Sb)。
- ②按助剂形态可分为固态、液态和气态三种。FCC 装置中使用的助剂,除钝化剂外,多数为固态。S 转移剂则是既有固态,也有液态。其它装置使用的多为液态。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。
- ③按助剂的作用,大体上可分为七类。其中不少助剂兼有多种作用,如阻垢剂,由于减少了结垢,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。又如加入助燃剂,使 FCCU 再生烟气中的 SO<sub>x</sub> 大幅度减少,环保效应十分显著,同时也回收了大量热量。

表 1-4 炼油助剂的分类

分 类		助 剂 名 称
按属性 分 类	有 机	破乳剂、脱钙剂、缓蚀剂、阻垢剂、消泡剂、钝化剂、脱酸剂
	无 机	助燃剂、辛烷值助剂、固钒剂、裂解助剂、降烯烃助剂、S 转移剂、钝化剂、脱酸剂

续表

分 类		助 剂 名 称
按形态分 类	固 态	助燃剂、辛烷值助剂、固钒剂、裂解助剂、降烯烃助剂、S 转移剂
	液 态	破乳剂、脱钙剂、缓蚀剂、阻垢剂、钝化剂、助滤剂、S 转移剂、脱酸剂
	气 态	助提升剂、还原性气体钝化剂
按作用分 类	防 腐 蚀	缓蚀剂、阻垢剂
	改善操作性能	钝化剂、助滤剂、消泡剂、助燃剂、裂解助剂、降烯烃助剂、脱酸剂
	提高产品质量	助滤剂、裂解助剂、降烯烃助剂、脱硫剂、脱硫醇助剂、脱酸剂
	扩大加工能力	消泡剂、助燃剂、助滤剂
	延长开工周期	缓蚀剂、阻垢剂
	节能降耗	阻垢剂、助燃剂
	环 保	S 转移剂、黄油抑制剂、脱硫剂、脱硫醇助剂、助燃剂、脱氮剂

### 1.2.3 炼油助剂的应用

#### 1) 炼油助剂的使用概况

炼油助剂的使用情况如表 1-5 所示。在 FCC 装置中使用的助剂大部分是固态, 多为无机物; 而其它装置使用的助剂是液态, 大部分为有机化合物。有的助剂则同时有固、液两种形态, 如 S 转移助剂; 有的助剂同时有有机和无机两种组成物, 如钝化剂、脱酸剂。

表 1-5 炼油过程用助剂一览表

添 加 位 置	助 剂 种 类	形 态	组 成	加 入 量 μg/g	目 的	工 业 应 用
常减压蒸馏装置	原油管道	预处理剂	液 非离子型表面活性剂	≤15	脱盐, 减少油罐淤渣	多数
	脱盐罐	破乳剂	液 非离子型表面活性剂	2~5	脱盐	多数
	脱盐罐	脱钙剂	液	<100	脱 Ca	若干
	换热器入口	碱液	液		中和 Cl <sup>-</sup> , 抑制腐蚀	多数
	换热器入口等	阻垢剂	液 抗氧剂, 分散剂	5~50	防止换热器结垢	多数
	塔顶侧线回流	中和性缓蚀剂	液 胺化合物	视 pH 而定	抑制 Cl <sup>-</sup> 腐蚀	多数
	塔顶侧线回流	保护膜缓蚀剂	液 高分子胺化合物	2~10	形成被膜, 防止腐蚀	多数
	VGO 转油线等	防蚀剂	液 聚合抑制剂, 分散剂等	5~50	防止换热器结垢	多数
FCC 装置	馏分油脱酸	脱酸剂	液 烧碱, 破乳剂等	0.5%~5%	破乳, 脱酸, 提高油收率	一套
	原料油	金属钝化剂	液 Sb、Bi 化合物	视 Ni 含量	钝化 Ni 污染催化剂	若干
	原料油	金属钝化剂	液 Sn 化合物	视 V 含量	钝化 V 污染催化剂	多数
	再生器	CO 助燃剂	固、液 载 Pt、Pd 的 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	视 C 含量	促进焦炭燃烧	少数
	再生器	S 转移剂	固、液 稀土类金属化合物等	视 S 含量	减少烟气 SO <sub>x</sub>	少数
	再生器	FCC 辛烷值助剂	固 ZSM-5 沸石	~10%	提高汽油辛烷值	不详
	再生器	固钒剂	固 钙钛金属氧化物	视 V 含量	减少 V 中毒	少数
	再生器	异构烯烃助剂	固 ZSM-5	2%~4%	增产异构烯烃	少数
	油浆泵后	油浆阻垢剂	液 Mg 化合物等	50	防止油浆结垢	多数

续表

添加位置	助剂种类	形态	组成	加入量 μg/g	目的	工业应用
FCC装置	再生器	塔底油裂化剂	固	高表面硅铝化合物	5% ~ 10%	减少油浆产率
	再生器	流化助剂	固			流化顺畅
	再生器	产品调整剂	固			调整柴汽比
	再生器	汽油脱硫剂	固		5% ~ 10%	减少汽油硫含量
	再生器	汽油降烯烃剂	固		5% ~ 10%	减少汽油烯烃含量
	提升管	提升助剂	气	干气		少数
加氢脱硫装置	换热器入口等	阻垢剂	液	抗乳剂, 分散剂等	5 ~ 50	防止换热器结垢
	分馏塔顶	保护膜缓蚀剂	液	高分子胺化合物	2 ~ 10	形成被膜, 防止腐蚀
	换热器(检修前)	中和剂	液	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NaNO <sub>3</sub> , 胺		防止应力腐蚀裂纹
催化重整装置	分离器	中和性缓蚀剂	液	吗啉	凝结水 pH	防止 HCl 腐蚀
延迟焦化装置	焦炭塔	消泡剂	液	Si 化合物等	视发泡情况	防止积焦
硫磺回收装置	胺吸收塔	消泡剂	液	Si 化合物等	视发泡情况	防止胺发泡
	胺循环管道	保护膜缓蚀剂	液	高分子胺化合物		形成被膜, 防止腐蚀
芳烃回收装置	分离器	消泡剂	液	Si 化合物等	视发泡情况	防止环丁砜发泡
润滑油脱蜡	原料线	助滤剂	液			减少油中蜡含量

使用助剂最多的是常减压蒸馏装置和 FCC 装置。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”, 就包括注缓蚀剂。尤其是近年来, 我国开采高酸值原油和进口含硫原油的增加, 常减压装置腐蚀严重, 助剂的合理使用就更不容忽视。FCC 装置是炼油厂重要的二次加工装置, 无论产品分布与质量、节能与环保, 都离不开助剂的正确选择和合理使用。

## 2) 使用炼油助剂的经济效益举例

### (1) CO 助燃剂

CO 助燃剂是 FCC 各种助剂中使用最早的一种。正确使用 CO 助燃剂, 具有回收系统能量、减少环境污染、改善产品分布、增加液烃收率和提高操作平稳程度等优点。目前, 国内外约有 60% 以上 FCC 装置使用 CO 助燃剂。CO 助燃剂的活性组分基本上都是 Pt、Pd 等贵金属, 由于贵金属价格昂贵, 资源有限, 近年来各国相继研制了非贵金属型助燃剂。

CO 助燃剂也是我国开发最早、使用最普遍的一种 FCC 助剂, 1979 年 RIPP 研制的 Fe 型 CO 助燃剂即得到工业应用, 之后不断改进, 1992 年在乌鲁木齐石化总厂首次工业应用的 5 号助燃剂, 其物理性能比原引进助燃剂更优越, 金属 Pt 单耗降低 > 55%。北京大学研制的非 Pt 助燃剂, 近年来也得到了较大进展。5 号助燃剂为喷雾成型微球, 强度高, 在工业应用中显示出流化性能好、跑耗少、密相床停留时间长的优点, 可充分发挥 Pt 的作用, 经济效益显著。目前, 我国有十几种助燃剂供应市场。

### (2) S 转移剂

S转移剂也称脱SO<sub>x</sub>剂或SO<sub>x</sub>脱除剂,反应过程是把SO<sub>x</sub>还原成H<sub>2</sub>S,把本属于再生器外排烟气中的SO<sub>x</sub>转移到反应器中以H<sub>2</sub>S形态随干气和液体产物排出,再回收硫磺。FCC进料中的S大约10%进入焦炭,在再生器烧焦过程中氧化为SO<sub>x</sub>(90%为SO<sub>2</sub>),随烟气排入大气,污染环境,因此必须除去,以达到SO<sub>x</sub>排放标准。减少烟气中SO<sub>x</sub>的方法主要有四种,即原料油加氢脱硫、烟气洗涤、购买低硫原油和使用S转移剂。在原料原油S含量<0.5%时,几种方法的经济效益比较见表1-6(加工能力按2.5Mt/a计算)。

表1-6 减少FCC烟气SO<sub>x</sub>排放方法的经济比较(10<sup>6</sup> \$)

方 法	投 资	年操作费用	方 法	投 资	年操作费用
原油加氢脱硫	110	30	购买低硫原油	0	50
烟气洗涤	35~40	7	使用S转移剂	0	1

由表1-6可看出,添加S转移剂的方法最为经济。近年来,RIPP研制的RSO<sub>x</sub>-7型S转移剂,室内评价结果良好,加入量为催化剂藏量的5%,产品分布变化不大,SO<sub>x</sub>下降83%。预计随着环保法规的不断严格,S转移剂将会得到更加广泛的使用。

### (3)辛烷值助剂

1981年发现使用含有ZSM-5沸石的助剂,可提高FCC汽油辛烷值,增加LPG产量,降低焦炭和干气产率。此后,国外埃克森、莫比尔等几家公司相继开展了这个领域的研发工作。我国RIPP研制的CHO辛烷值助剂,已成系列产品,从1986年起在多套FCC装置上应用,均取得了良好的经济效益。辛烷值可提高约2个单位,达到国内90号车用汽油标准,但不足的是汽油收率略有降低。例如,燕山石化公司0.8Mt/a重油FCC装置,掺炼大庆减压渣油约25%,加入RIPP开发的CHO-2辛烷值助剂,3天后装置内助剂含量为11.7%,汽油RON由89提高到90.6,达到90号车用汽油标准,全年增加效益约0.19亿元人民币。

### (4)金属钝化剂

在FCC加工过程中,原料油中的V、Ni等金属沉积在催化剂上,使催化剂活性下降和选择性变差而中毒。结果导致H<sub>2</sub>和焦炭产率上升,轻质油收率下降。对于掺炼渣油的FCC装置,上述问题尤为严重。可以通过多种途径解决问题,其中首推钝化剂经济有效,目前已得到广泛应用。金属钝化剂是液态的,按化学组分可以分为有机和无机两类。前者种类繁多,如同时含有S、P的Sb化物,环烷酸锑等,它们以柴油作稀释剂。后者为水溶性钝化剂,其有效成分为Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,它与水形成一种稳定的胶体溶液,不产生沉淀,使用方便。

我国FCC金属钝化剂的研制起步较早,20世纪70年代后期RIPP、LPEC便开发我国第一代钝化剂,并不断改进形成产品系列。据不完全统计,我国有十几个厂家生产有机和无机不同系列不同牌号的钝化剂。一般说来,使用钝化剂后干气中H<sub>2</sub>可减少30%~50%,焦炭产率降低5%~15%,轻油略有增加。FCC钝化剂的效益分析见表1-7。

表1-7 使用V钝化剂的效益

项 目	使用V钝化剂的效益		
	不加钝化剂	加钝化剂50μg/g	效 益
活性维持67%			
V含量,μg/g	1540	1900	
催化剂补充量,t/d	12.75	10.33	节约2.42t/d

续表

项 目	使用 V 钝化剂的效益		
	不加钝化剂	加钝化剂 50μg/g	效 益
固定催化剂补充量 10.33%, V1900μg/g			
活性, %	62.7	67.0	提高 4.3%
转化率, %			提高 2.15%
			增产汽油 40m <sup>3</sup> /d

由表 1 - 7 可看出, 加入钝化剂 50μg/g, 可节约催化剂 2.42t/d, 转化率提高 2.15%。

### 3) 炼油助剂的合理使用

#### (1) 首先调整好操作参数, 然后再考虑助剂的作用

例如, 为解决 FCC 分馏塔塔底换热器的结垢问题, 可添加阻垢剂。但首先应弄清结垢原因, 调整好操作条件, 尽量减少结垢。在操作条件已得到优化, 这时再加入少量助剂, 才能起到应有作用。影响结垢速度的主要因素是流体流速、粘度、细粉含量和塔底温度, 控制流速在 1.8 ~ 2.4m/s, 密度 > 1.119g/cm<sup>3</sup>, 温度 < 371℃, 外甩油浆 < 进料的 5%, 便可阻止大量结垢, 这时再加适量阻垢剂效果会更好。

#### (2) 加入量要适宜

助剂的使用应该用量少, 见效快, 持久。但是助剂仅具有辅助性, 只能起到增效作用。对 FCC 而言, 只能补充、改进催化剂功能, 而不能降低或妨碍。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、装置的综合效益和对下游工序的影响, 做到技术上可行, 经济上合理。要控制合理的加入量。助剂过量, 既增加费用, 又影响催化剂效能。如 CO 助燃剂、辛烷值助剂等, 若加入量太高, 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<sub>2</sub> 和 CaCl<sub>2</sub>, 防止生成腐蚀性很强的 HCl, 一般以控制凝结水中 Cl<sup>-</sup> < 20μg/g 即可; 但若过量, 便会造成 Mg(OH)<sub>2</sub> 和 Ca(OH)<sub>2</sub> 在原油预加热炉管内析出, 堵塞炉管, Na<sup>+</sup> 还影响 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。比如 FCC 装置中加入钝化剂有抑制 CO 助燃剂效能的不良作用, 在这种情况下, CO 助燃剂的加入是要增加 50% ~ 100%, 结果稀释了催化剂, 降低了装置的加工量; 此时若换用高 Pt 含量的助燃剂比使用低 Pt 助燃剂效果要好些, 或换用助燃效率更高的助剂。

#### (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均匀混合, 不致过早分解, 选择加注点应遵循如下几点: 加注在原料油管线中, 加注点离提升管距离应 > 4m, 以便有足够的混合段; 加注点应在所有加热器之后, 防止钝化剂过早分解; 原料油管线内应尽可能为湍流, 以保证均匀混合; 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它助剂的影响, 还要考虑到对下游装置的影响。如镇海炼油化工股份公司加氢裂化装置, 脱硫醇系统常出现跑胺事故, 经分析化验, 确认是从脱丁烷塔顶挥发线注入的 K-157 缓蚀剂是一种表面活性剂, 它随 LPG 带入脱硫系统, 导致胺液发泡

跑出。停用后即解决了问题，并更换脱丁烷塔挥发线材质，以防腐蚀过快。

#### (6) 实现助剂加入量的计算机优化控制

目前，各种助剂加入还处于经验和手工阶段，为了发挥各种助剂的复合效果，应实现计算机优化控制。

### 1.3 石油产品添加剂

由石油加工过程直接生产的石油产品，主要包括燃料、润滑油(脂)、石蜡和沥青等，几乎应用到国民经济的各个领域。但从国民经济中起到作用的重要性来看，主要还是润滑油与燃料油两大类。半个多世纪以来，随着石油产品应用范围的不断扩大，单靠炼油厂加工的石油产品，从数量与种类、质量和性能上已经不能满足使用要求。为此，20世纪20年代国外已在汽油与个别润滑油(脂)中加入添加剂来改善油品使用性能。经过数十年的开发研究与应用，添加剂已经成为增加石油产品规格种类、改善和提高其质量与使用性能既经济又有效的重要手段。目前，全世界使用的石油产品添加剂品种数以千计，名目繁杂。

#### 1.3.1 石油产品添加剂的发展

##### 1) 燃料油添加剂

燃料油添加剂使用最早的是汽油抗爆剂。1923年美国首先采用四乙基铅提高汽油的辛烷值，后来又推出四甲基铅。到目前为止，含Pb抗爆剂一直是公认的有效抗爆剂。除抗爆剂外，抗氧剂、金属钝化剂、清净分散剂、抗静电剂和防冰剂在汽油中也得到了应用。抗氧剂中用得较多的是芳胺类，如N,N'-二仲丁基对苯二胺及屏蔽酚类如2,6-二叔丁基酚等。金属钝化剂则多用N,N'-二水杨叉-1,2-乙二胺(或丙二胺)。这类剂复合使用后，对于含二次加工馏分油较多的汽油特别有效。清净分散剂用于防止汽化器及进气阀部位生成沉积物，减少油路沉渣，常用的有烷基磷酸胺、丁二酰亚胺及酰胺类。抗静电剂和防冰剂早期用于航空汽油，随后在喷气燃料中广泛使用。前者在国外用得较多的是ASA-3，系有机Cr盐与Ca盐和有机含N共聚物三组分复合添加剂，20世纪80年代又出现了非金属型抗静电剂。后者主要是乙二醇甲醚或乙二醇乙醚。柴油添加剂，用得较多的是低温流动改进剂和柴油稳定性添加剂。前者主要是乙烯与醋酸乙烯酯的共聚物，用于改善柴油中石蜡的结晶状况，微细蜡晶，提高柴油的低温流动性，同时拓宽柴油馏程，增产柴油；后者为一复合添加剂，由抗氧、分散及金属钝化剂三组分组成，它的加入可改善柴油贮存安定性，减少使用过程中的喷嘴堵塞及沉积物。此外，在十六烷值较低的柴油中，可加入少量十六烷值改进剂。

在我国汽油抗爆剂一直使用四乙基铅。为改善汽油的贮存稳定性，加入抗氧剂2,6-二叔丁基对甲酚及钝化剂N,N'-二水杨叉-1,2-丙二胺。20世纪60年代，开发了抗烧蚀添加剂(用于喷气燃料)，并相继开发出用于喷气燃料的防冰剂乙二醇甲醚与抗静电剂(有机铬盐与钙盐及有机含氮共聚物)。针对我国柴油中蜡含量高，70年代开发了柴油低温流动改进剂。主要是乙烯-醋酸乙烯酯共聚物。随着汽车尾气排放控制的日趋严格，要求汽油无铅化，控制汽油中芳烃和烯烃含量，以及汽油和柴油低硫化，燃料油添加剂又面临着新的发展机遇。例如汽油非Pb抗爆剂甲基环戊二烯三羰基锰、叔丁醇、甲醇、乙醇和C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>低碳混合醇、二异丙基醚和碳酸二甲酯等，汽油清净分散剂、柴油十六烷值改进剂、润滑性能添加剂和稳定性改进剂，以及纳米燃油添加剂等，它们已有或即将有很大的发展。

## 2)润滑油添加剂

国外在 20 世纪 30 年代以前,润滑油中很少使用添加剂。随着新设计的发动机及机械设备的出现,导致了 50 年代润滑油添加剂的较大发展。50 年代后期,在内燃机油中,主要是金属清净剂与抗氧抗腐蚀剂复合使用。前者主要是磺酸盐、烷基酚盐、烷基水杨酸盐与硫代磷酸盐,后者则是二烷基二硫代磷酸锌盐(ZDDP)。60 年代初,国外开发的丁二酰亚胺型无灰分散剂,具有优异的低温分散性能,解决了城市中汽油车因停开频繁产生的底温油泥问题,它与金属清净剂具有协同效应。70 年代,在对上述各类添加剂调整化学结构、进行品种系列化基础上,进一步研究它们的复合效应。80 年代以来,添加剂商品更多地以复合添加剂出售。多级内燃机油,具有低温性能好、节能而且使用方便等特点,国外一直发展较快。到 90 年代中期,美国汽油机油中约 90% 为多级油,柴油机油中约占 60%,日本汽油机油中几乎 100% 为多级油。多级油质量受粘度指数改进剂制约。国外已相继开发出聚异丁烯、聚甲基丙烯酸酯、乙丙共聚物、氢化苯乙烯 - 双烯共聚物和聚正丁基乙烯基醚等。

降凝剂在国外润滑油中使用较早,早期广泛使用的烷基萘已被聚甲基丙烯酸酯所取代,80 年以后又开发出了醋酸乙烯酯 - 反丁烯二酸共聚物、烷基化聚苯乙烯等降凝剂。抗氧剂是一个大类,在内燃机油中主要用 ZDDP,在工业润滑油中主要使用屏蔽酚型、芳胺型及金属减活剂;矿物润滑油中多用屏蔽酚型,如 2,6 - 二叔丁基对甲酚,2,6 - 二叔丁基酚及酚缩合物等,芳胺型则多用于合成润滑油,如二烷基二苯胺等。20 世纪 70 年以后主要发展复合剂,并引入金属减活剂。后者多为含 N 杂环化合物如苯并三氮唑类及噻二唑类等。极压抗摩剂和摩擦改进剂有含 Cl、S 或 P 的化合物,以及硼酸酯和有机 Mo 化合物。50 年代开发出了氯化石蜡,各种磷酸酯及二硫化物等;接着开发出了硫化鲸鱼油及其代用品,各种含 P 的酯类化合物及其胺盐。由于氯化物遇水易产生腐蚀,有害健康,70 年代以后硫磷型已取代过去的硫磷氯锌型,其中硫化异丁烯成为主剂,而含 P 添加剂则发展了各种酸性磷酸酯胺盐或硫代磷酸复酯胺盐。随着节能的要求,摩擦改进剂在 80 年代受到重视,几乎在有节能性能的油品中,绝大多数加入了摩擦改进剂。

我国润滑油添加剂发展较晚,20 世纪 50 年代中期才开始生产烷基萘降凝剂。1963 ~ 1965 年才相继生产石油磺酸盐清净剂、ZDDP 抗氧抗腐蚀剂。70 年代,硫磷化聚异丁烯 Ba 盐、烷基水杨酸盐两种清净剂,聚  $\alpha$ - 烯烃降凝剂、聚异丁烯与聚甲基丙烯酸酯粘度指数改进剂、酚型抗氧剂等分别投产。此外一批防锈剂如石油磺酸 Ba 盐、二壬基萘磺酸盐、十二烯基丁二酸等也先后投产。80 年代,引进了磺酸盐与无灰分散剂的生产技术。到 80 年代末,我国润滑油添加剂生产能力已有相当规模,新开发出的品种有硫化异丁烯极压剂、硫磷氮极压抗摩剂、金属减活剂、乙丙共聚物粘度指数改进剂、抗氧抗腐蚀剂系列品种、硫化酯类与含 P 的油性剂、非 Si 型抗泡剂及抗乳化剂等。目前,国内润滑油添加剂品种构成为:清净剂 46.7%、分散剂 15.0%、抗氧剂(含抗氧抗腐蚀剂) 11.5%、粘度指数改进剂 13.5%、降凝剂 7.0%、其它剂(极压抗摩剂、防锈剂等) 6.3%。添加剂已有 10 大类近 160 多个品种。

总之,润滑油添加剂在国外已成为润滑油的主要组成部分,而且随着润滑油品性能不断提高,继续在发展新的组分添加剂以及适应新油品的复合添加剂。我国则在主要添加剂品种上与国外相当,但在质量上还有一定差距。特别是我国加入 WTO 后,将有更多的国外添加剂公司进入中国,竞争更加剧烈。今后,我国将进一步调整添加剂的化学结构,使各类添加剂品种系列化,并加快添加剂复合效应的研究,结合油品性能要求,生产出更多更好的复合添加剂。

## 3)润滑脂添加剂

润滑脂属于石油产品的一大类。它是由稠化剂分散在液体润滑油内而得的半固体(或半流体)状材料，并可以加入赋予某些特殊性质的其它组分(添加剂)。润滑脂添加剂的种类很多，其类型与用于润滑油的相似，但是仍有很大区别。润滑脂添加剂主要有稠化剂、抗氧剂、抗摩和极压剂、防锈剂、结构改善剂，填充剂和粘附剂等七大类。

我国是世界上最早发现和利用润滑材料的国家之一。远在3000多年前的商代，我国就已经有车和船，并会使用帆。那时候的马车车轴和轴套是用木材制成，属于自润滑材料，只是干摩擦。到了周代，即公元前约771~1066年，就开始使用动物油脂作为车轴润滑剂。在罗马博物馆里也展出了古埃及战车上用动植物油脂润滑车辆的遗迹。可见动植物油脂是人类用以减少摩擦的第一代润滑剂。以脂肪润滑轮轴和轴套，是油脂的内摩擦代替干摩擦的重要开端。随着农业、手工业工具及马拉车辆运输的进展，对润滑部位的要求逐渐提高，单纯的动植物油脂易从摩擦表面流失。人们找到向动植物油脂中加入石灰，经冷混制成简易润滑剂的方法。加入石灰，一部分动植物油脂与石灰皂化形成稠化剂(脂肪酸钙)，大部分未被皂化的动植物油脂作为分散介质。这种由钙皂稠化动植物油脂的产品，是最原始的润滑脂，可以加热，受热不流失，能维持原来的状态。

18世纪末，随着蒸汽机的出现，特别是19世纪20年代蒸汽机车的发明，以及纺织工业的蓬勃兴起，一些机械润滑部位的负荷、温度和转速迅速增高。为了减少磨损，保证机器在正常状态下运转，迫使人们改变原有润滑剂的配方，寻找其它润滑材料。于是，出现了用植物油和动物脂肪与苛性钠水溶液混合组成的“润滑脂”，即动物油脂和动植物油部分地被苛性钠皂化，制得的以脂肪酸钠稠化动植物油脂的润滑材料。

从19世纪60年代开始，随着煤加工工业的兴起，植物油脂开始部分地被煤焦油和页岩油所代替。以后，由于石油工业的迅速崛起，石油炼制工业又成功地提取石油润滑油投入了工业性生产。自19世纪后期起，原来作为润滑材料的分散介质，才逐渐地被石油润滑油所代替。这以后，润滑脂的生产取得了迅速发展：19世纪70年代，出现了Ca基润滑脂；20世纪初期，出现了Na基润滑脂，20年代出现了Al基润滑脂，30年代第二次世界大战前出现了Ba润滑脂，40年代第二次世界大战期间出现了Li基润滑脂。以后又出现了各种复合皂基润滑脂，以及用无机稠化剂或有机稠化剂稠化石油润滑油制成的无机和有机润滑脂。为了满足高、低温，宽温度范围以及特殊使用要求的润滑，又采用合成润滑油代替石油润滑油，生产合成油润滑脂。到目前为止，润滑脂产品的品种主要还是用石油润滑油、脂肪酸皂类及其它添加剂和复合剂制成。

除上述石油产品添加剂外，还有沥青添加剂和石蜡添加剂。沥青添加剂的发展始于沥青铺筑路面。在1835年和1855年，巴黎先后出现了沥青铺筑人行道路面和碾压沥青铺筑路面。由于原油蒸馏渣油对温度的感受性差，需要处理以提高热稳定性。约在1866年，有人采用沥青和硫磺共热的硫化方法，提高沥青的软化点，降低针入度，得到硫化沥青。1894年，采用吹空气氧化法，提高沥青软化点，得到软化沥青。1910年，发明了在沥青中添加煤油、柴油或汽油的稀释沥青。由于稀释沥青污染环境，人们从20世纪初开始乳化沥青的研究。商品化的乳化沥青至今已有60多年。前40年主要发展的是采用阴离子乳化剂的阴离子乳化沥青，近20年采用阳离子乳化剂的阳离子乳化沥青得到迅速发展。目前，乳化沥青已有逐渐取代稀释沥青的趋势。随着沥青生产和应用技术的不断发展，人们开发出了一系列的沥青添加剂，包括乳化沥青用乳化剂、改性沥青用聚合物改性剂和非聚合物改性剂、沥青基密封材料添加剂、沥青基粘结剂用添加剂、沥青混凝土添加剂和沥青基活性炭添加剂等。

石蜡是重要的工业原料，广泛用于食品、医药、日用化学、皮革、纺织、造纸等工业及农业方

面。在各种石蜡产品中,使用的添加剂主要有抗氧剂、光稳定剂、熔点上升剂、乳化剂和染色剂等,是尚待进一步开拓的一类。

### 1.3.2 石油产品添加剂的命名、分类和作用

#### 1) 燃料油与润滑油添加剂的命名

参照SH/T 0389—92标准,对润滑油和燃料油添加剂进行分类命名,即按应用场合分为四大类,参见表1-8。

表1-8 润滑油和燃料油的分组和组号

	组别	代号	组号		组别	代号	组号
润滑油添加剂	清净剂和分散剂	T1 × ×	1	燃料添加剂	助燃剂	T21 × ×	21
	抗氧抗腐剂	T2 × ×	2		十六烷值改进剂	T22 × ×	22
	极压抗磨剂	T3 × ×	3		清净分散剂	T23 × ×	23
	油性剂和磨擦改进剂	T4 × ×	4		热安定剂	T24 × ×	24
	抗氧剂和金属减活剂	T5 × ×	5		染色剂	T25 × ×	25
	粘度指数改进剂	T6 × ×	6	复合添加剂	汽油机油复合剂	T30 × ×	30
	防锈剂	T7 × ×	7		柴油机油复合剂	T31 × ×	31
	降凝剂	T8 × ×	8		通用汽车发动机油复合剂	T32 × ×	32
	抗泡沫剂	T9 × ×	9		二冲程汽油机油复合剂	T33 × ×	33
燃料添加剂	抗爆剂	T11 × ×	11		铁路机车油复合剂	T34 × ×	34
	金属钝化剂	T12 × ×	12		船用发动机油复合剂	T35 × ×	35
	防冰剂	T13 × ×	13		工业齿轮油复合剂	T40 × ×	40
	抗氧防胶剂	T14 × ×	14		车辆齿轮油复合剂	T41 × ×	41
	抗静电剂	T15 × ×	15		通用齿轮油复合剂	T42 × ×	42
	抗磨剂	T16 × ×	16		液压油复合剂	T50 × ×	50
	抗烧蚀剂	T17 × ×	17		工业润滑油复合剂	T60 × ×	60
	流动改进剂	T18 × ×	18	其它添加剂	防锈油复合剂	T70 × ×	70
	防腐蚀剂	T19 × ×	19			T80 × ×	80
	消烟剂	T20 × ×	20				

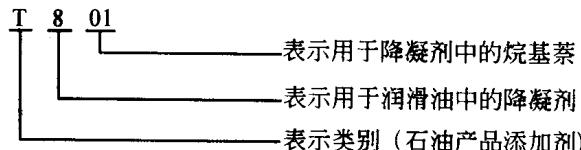
石油产品添加剂符号由三部分组成:

第一部分:用汉语拼音字母“T”表示添加剂类别;

第二部分:从“T”后阿拉伯数字尾数计算,以百位或千位数字表示组别;

第三部分:从“T”后阿拉伯数字尾数计算,以个位或十位数表示牌号。

例如:



#### 2) 燃料油与润滑油添加剂的分类和作用

燃料油添加剂按使用添加剂的燃料类别即用途分类,见表1-9;按添加剂的功能直接分类,见表1-10。