

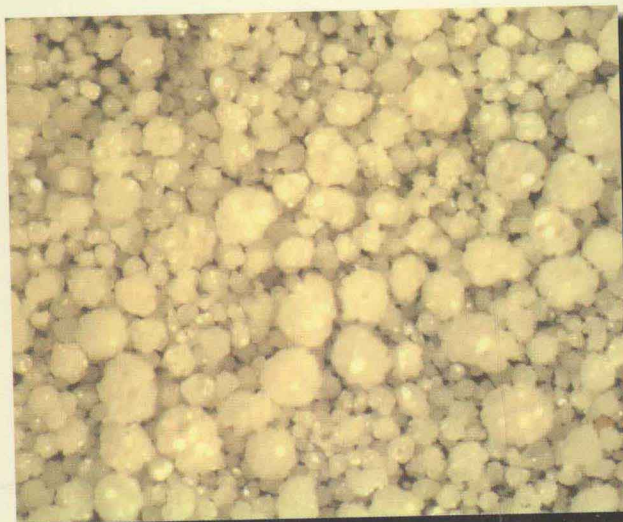
当代石油和石化工业技术普及读本

炼油助剂

(第二版)

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

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

当代石油和石化工业技术普及读本

炼油助剂

(第二版)

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.
—2 版. —北京: 中国石化出版社, 2012. 3
(当代石油和石化工业技术普及读本)
ISBN 978 - 7 - 5114 - 1411 - 3

I. ①炼… II. ①中… III. ①石油炼制 - 助剂 - 普及
读物 IV. ①TE624. 8 - 49

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 030820 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

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

850 × 1168 毫米 32 开本 4.375 印张 80 千字

2012 年 3 月第 2 版 2012 年 3 月第 1 次印刷

定价: 12.00 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》)第一版共包括了11个分册,2000年出版发行;2005年起根据石油石化工业的新发展和广大读者的要求,在修订了原有分册的基础上,补充编写了海洋石油开发、天然气开采等8个新的分册,于2007年出版发行了《普及读本》第二版;2009年我们又组织编写了煤制油、乙醇燃料与生物柴油等7个分册。至此,《普及读本》第三版共出版了26个分册,涵盖了陆上石油、海洋石油、开采与储运、天然气开发与利用、石油炼制与化工、石油化工绿色化及信息化、炼化企业污染与防治等石油石化工业相关领域的内容。

《普及读本》以企业经营管理人员和非炼化专业技术人员为读者对象,强调科普性、可阅读性、实用性、知识及技术的先进性,立足于帮助他们在较短的时间内对石油石化工业各个技术领域的概貌有一个基本了解,使其能通过利用阅读掌握的知识更好地参与或负责石油石化业的管理工作。这套丛书作为新闻出版总署“十五”国家科普著作重点出版项目,从开始组织编写到最后出版,我们在题材的选取、大纲的审定、作者的选择、稿件的审查以及技术内容的把关等方面,都坚持了高标准、严要求,力求做到通俗易懂、深入浅出、由点

及面、注重实用，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，受到了广泛好评。为了满足读者的需求，其中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年度中国石油化工集团公司科技进步三等奖。

近年来，石油石化工业的发展日新月异，先进技术不断涌现；随着时间的推移，原有部分分册中的一些数据已经过时，需要更新。为了进一步完善《普及读本》系列读物，使其内容与我国石油石化工业技术的发展相适应，我们决定邀请国内炼油化工领域的专家对第一版及第二版的19个分册进行修订，组织该书第四版的出版发行，从而使该系列读物与时俱进，更加系统全面。

《普及读本》第四版的组织编写和修订工作得到了中国石油、中国石化、中国海油、中国神华以及中化集团的大力支持。参与丛书编写、修订工作的专家、教授精益求精、甘于奉献，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

二〇一一年八月八日

《当代石油和石化工业技术普及读本》

(第四版)

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	刘跃文	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	法琪璞	庞名立
赵 怡	宫 敬	贺 伟	郭其孝
贾映萱	徐嗶东	翁维琬	龚旭辉
黄志华	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	(6)
第五节 展望	(8)
参考文献	(9)
第二章 原油预处理助剂	(11)
第一节 原油破乳剂	(11)
第二节 原油脱钙剂	(17)
参考文献	(24)
第三章 炼油过程助剂	(26)
第一节 炼油过程中的强化蒸馏助剂	(26)
第二节 炼油过程中的缓蚀剂	(30)
第三节 炼油过程中的阻垢剂	(37)
第四节 炼油过程中的消泡剂	(44)
第五节 延迟焦化装置增加液体产率助剂 ...	(50)
第六节 润滑油脱蜡助滤剂	(54)
参考文献	(60)

第四章 催化剂助剂	(62)
第一节 催化裂化催化剂的金属钝化剂	(62)
第二节 催化裂化塔底油裂解助剂	(68)
第三节 催化裂化中的固钨剂	(73)
参考文献	(78)
第五章 改善产品分布和质量的助剂	(79)
第一节 提高 FCC 汽油辛烷值助剂	(79)
第二节 降低催化裂化汽油烯烃助剂	(84)
第三节 催化裂化汽油脱硫助剂	(92)
第四节 催化裂化增产丙烯助剂	(98)
第五节 催化裂化油浆催化剂粉末沉降 助剂	(105)
参考文献	(111)
第六章 环保和节能助剂	(113)
第一节 减少催化裂化 SO_x 排放的硫 转移剂	(113)
第二节 减少催化裂化烟气 NO_x 助剂	(118)
第三节 催化裂化再生过程中的 CO 助燃剂	(123)
参考文献	(129)

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脱盐脱水时，就要加破乳剂，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，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、工艺条件和产品质量需求而定，以获取最大经济效益和社会效益为原则。

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、提高 FCC 汽油辛烷值助剂等。

(2) 相对于催化剂而言，助剂加入量有限(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，助剂加入量稍大，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，开发了提高辛烷值助剂和降烯烃助剂等。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)；
- (2) 抑制设备腐蚀，防止管道堵塞，减少装置能耗，延长运转周期(缓蚀剂、阻垢剂、消泡剂)；

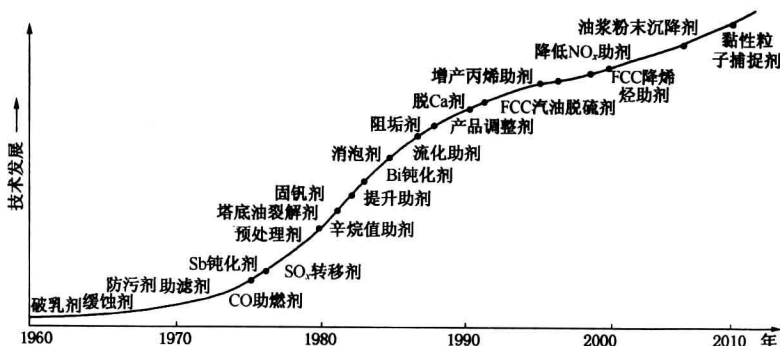


图 1-1 炼油助剂的开发应用历程

(3) 提高加工能力(润滑油脱蜡装置的助滤剂、延迟焦化装置消泡剂);

(4) 改善 FCC 催化剂的活性和选择性(FCC 的钝化剂、固钒剂等);

(5) 改善产品分布, 提高产品质量(FCC 汽油辛烷值助剂、降低 FCC 汽油烯烃助剂、多产丙烯助剂等);

(6) 减少环境污染[降低 FCC 再生烟气中 SO_x 的硫转移助剂和脱氧化氮(NO_x)助剂];

(7) 节能降耗(FCC 的 CO 助燃剂, 也有减少排气污染的作用);

(8) 增加轻质油收率, 提高柴汽比(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)。

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。

第二节 炼油助剂的分类

按助剂的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。

按助剂的作用分类，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 CO 助燃剂的加入，使 FCC 装置再生烟气中的 SO_x 大幅度减少，环保效果十分显著；同时也回收了大量热量。

表 1-1 按助剂的作用分类

序号	作用类别	助剂名称
1	原油预处理剂	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、增加延迟焦化液体产率助剂等

续表

序号	作用类别	助剂名称
3	FCC 催化剂助剂	钝化剂、裂解助剂、固钒剂等
4	改善产品质量助剂	提高 FCC 汽油辛烷值助剂、FCC 汽油脱硫剂、FCC 汽油降烯烃助剂、FCC 多产丙烯助剂、油浆催化剂粉末沉降助剂等
5	环保和节能助剂	硫转移剂、CO 助燃剂、脱硫醇助剂、降低 NO_x 助剂等

如表 1-1 所示, 目前炼油厂(或炼油化工厂)经常使用的助剂就有 19 种之多。当然, 各厂会根据其具体条件而选择其中的几种助剂使用, 以达到增加目的产品收率、提高产品质量之目的。从而使经济效益和社会效益最大化。

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 1-2 和图 1-3)。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 装置是炼油厂重要的二次加工装置, 无论从产品分布、产品质量的提高, 还是节能、环保, 都越来越离不开助剂的正确选择和合理使用。

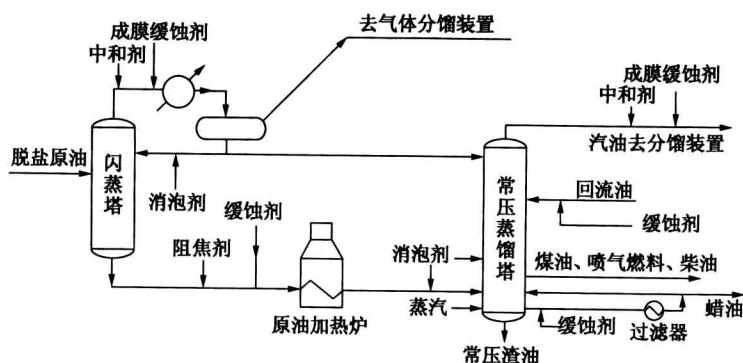


图 1-2 常压蒸馏装置使用的助剂

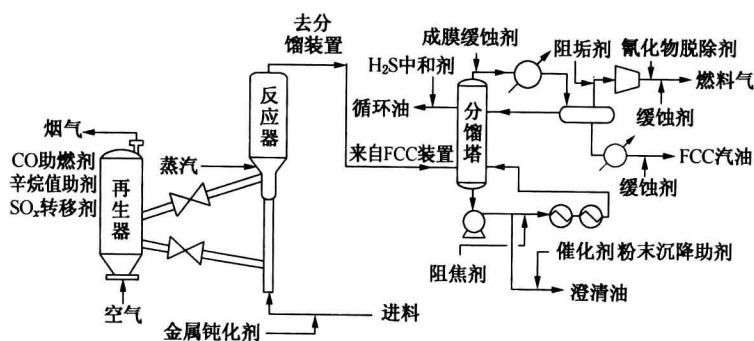


图 1-3 FCC 装置使用的助剂

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，才能起到应有的作用。

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，它只能起到增效的作用，对 FCC 而言，只能起到补充、改进催化剂功能的作用。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加注在原料油管线中，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原料油管线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

相对于炼油催化剂和石油产品添加剂而言，炼油过程助剂开发较晚，有的助剂使用也不普遍，因此今后会有广阔的发展空间。炼油厂要提高效益，要安全运转，要符合越来越严格的环保要求，炼油过程必将日趋复杂。在这种情况下，肯定会有更多的助剂，投入工业应

用。如2010年9月初，洛阳吉利石化工业区开始建设年产3000吨表面活性剂类炼油助剂生产装置，主要产品有破乳剂、脱硫剂和中和缓蚀剂。采用国内先进的复配工艺，原料复配聚合成为高分子表面活性剂，无毒、无害、无污染。主要装置：电加热不锈钢反应釜、冷凝回流器、成品贮罐。产品主要供应国内各炼油厂、石油化工厂等，同时出口到苏丹等国家。

1998年到2010年，全世界炼油助剂的总需求量增加了4倍。以FCC装置使用的助剂为例，FCC汽油脱硫助剂的需求量在2010年已跃居到第1位；减少 NO_x 排放助剂2001年才开始工业应用，但增长很快，现已跃居到第3位。只是原居第一位的FCC汽油辛烷值助剂，由于具有提高辛烷值功能的催化剂的开发与使用，而有较大幅度的减少。另外，在各装置上普遍使用的缓蚀剂、阻垢剂等的需求量也都有较大幅度的增长。

预计在今后几年，炼油助剂的研究与开发仍将是一个十分活跃的技术领域。

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 Conrier. 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
- 4 王龙廷，杨伯伦，潘延民. 炼油助剂新进展. 石油化工，2004，33