

硫转移剂在催化裂解装置中的研究前沿、应用现状 与未来挑战

田超 (中海油东方石化有限责任公司, 海南 东方 572600)

摘要: 近年来, 越来越多催化裂化装置应用硫转移剂解决湿法脱硫高盐废水排放和有色烟羽拖尾等二次污染问题。中石化石科院开发的增强型 RFS 硫转移剂通过活性组分近矩耦合实现了脱硫效率的跨越式发展, 并在某公司 120 万 t/aDCC 装置为降低烟气 SO_3 进行了工业试验, 在占系统藏量约 0.8% 时, 烟气 SO_3 脱除率达到 87.0%, 有效消除有色烟羽拖尾。但当前硫转移剂在不完全再生装置剂耗高效率相对较低, 还需进一步取得突破。

关键词: 催化裂化; SO_3 排放; 硫转移剂; 有色烟羽; 研究前沿; 未来挑战

中图分类号: TE624.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-5167 (2026) 007-0016-03

Research Frontiers, Application Status and Future Challenges of Sulfur Transfer Agent in Catalytic Cracking Unit

Tian Chao (Oriental Petrochemical Co., Ltd., CNOOC, Dongfang Hainan 572600, China)

Abstract: In recent years, an increasing number of catalytic cracking units have adopted sulfur transfer agents to address secondary pollution issues such as high-salinity wastewater discharge from wet desulfurization and colored plume trailing. The enhanced RFS sulfur transfer agent developed by Sinopec Research Institute of Petrochemical Technology achieved a quantum leap in desulfurization efficiency through near-moment coupling of active components. An industrial trial was conducted at a company's 1.2 million tons/year DCC unit to reduce flue gas SO_3 , achieving an 87.0% removal rate at approximately 0.8% system storage capacity, effectively eliminating colored plume trailing. However, current sulfur transfer agents exhibit high agent consumption and relatively low efficiency in incomplete regeneration units, necessitating further breakthroughs.

Keywords: Catalytic cracking; SO_3 emissions; sulfur transfer agent; colored smoke plume; research frontiers; future challenges

1 硫转移剂研究前沿进展

近年来, 随着原料重质化、劣质化, 尤其是高硫原料比例的逐渐增加, 炼厂催化裂化装置湿法脱硫设施普遍面临较大压力, 运行成本高, 造成设备腐蚀、高盐废水排放和有色烟羽拖尾沉降^[1]。根据国内外研究报告及石科院研究进展, 烟气中的 SO_3 及脱硫塔循环水盐含量 (TDS) 较高都可能造成蓝烟和拖尾现象^[2]。

硫转移剂技术可以在不增加设备投资的情况下, 通过在前端资源化利用烟气 SO_x , 大幅降低烟气 SO_3 质量浓度, 降低脱硫塔负荷和碱液消耗量, 消控有色烟羽拖尾, 降低烟气颗粒物浓度。硫转移剂的催化原理是转移再生器中 SO_x 形成的硫酸盐, 随催化剂进入提升管后, 在还原气氛下硫酸盐被还原为 H_2S , 进入气体产物 (主要以干气、液化气为主) 中并最终由硫磺回收装置回收, 硫转移剂的活性也得以恢复和循环利用^[2]。

国内外有关硫转移剂研发和应用报道的公司比较多, 例如巴斯夫、山东骏飞、河北鑫鹏等, 中石化石科院开展硫转移剂研发和应用技术方案拓展已有三十

余年, 其开发的增强型 RFS 硫转移剂一方面针对性地提高了关键活性组分的含量, 通过升级浸渍技术, 实现氧化活性组分 (CeO) 和碱性活性组分 (MgO) 近矩耦合, 大大提高了硫、氧物种的传递速率^[3]; 另一方面, 采用新型氧化铝基质材料结合水热处理技术, 改进流化性能的同时提升耐磨损性能, 不断优化配方和生产条件, 提升产品指标, 耐磨损指数已控制 1.0~2.5%/h, 可与主催化剂灵活调配, 避免额外跑损, 实现了硫转移剂效率跨越式提高^[4]。

2 硫转移剂在催化裂解装置使用效果

某公司设计加工量 120 万 t/a 的 DCC 装置以常压渣油为原料, 再生烟气 SO_x 质量浓度约 $580\text{mg}/\text{Nm}^3$, SO_3 质量浓度约 $169\text{mg}/\text{Nm}^3$, SO_3 占 SO_x 比例达到 29.14%。烟气进入脱硫塔后急冷降温容易形成亚微米级气溶胶, 而碱液的喷淋对其吸收能力有限, 导致亚微米级 SO_3 雾滴进入烟羽中, 当烟气中 SO_3 质量浓度 $> 30\text{mg}/\text{m}^3$, 使得烟气在阳光照射下的烟羽呈蓝色, 透射侧呈黄褐色。为进一步控制 SO_x 排放, 消控有色烟羽拖尾, 开展了增强型 RFS 硫转移剂的工业试验。

在原料性质基本稳定、硫转移剂藏量稳定情况下，对硫转移剂使用效果进行分析。数据对比见表 1：

表 1 DCC 装置原料油性质

项目	空白标定	效果标定
硫含量 / (mg/kg)	1673	1586
残炭 / % (m/m)	6.27	6.45
密度 / (kg/m ³)	912.8	913.1
初馏点 / °C	267.2	286.4
300°C 回收质量 / % (m/m)	1.4	0.8
350°C 回收质量 / % (m/m)	5.7	4.6

总体来看，原料密度、S、N、残炭和金属含量基本相当，数据具有可比性。

图 1 为混合原料硫含量变化趋势，从图中可以看出，5 月 13 日至 6 月 17 日原料硫含量开始出现明显下降，由 1637mg/kg 降至 1319mg/kg，主要与原油种类配比调整有关。硫转移剂自 6 月 10 日开始加注，原料硫含量处于阶段低点，随后逐渐升高，至 7 月 15 日原料硫含量为 1586mg/kg，与 4 月 8 号空白标定期间较为相近，数据具有可比性。

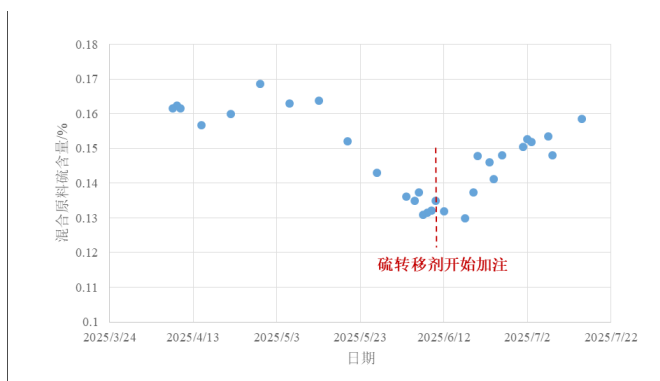


图 1 混合原料硫含量变化装置主要操作条件对比如下：

表 2 工艺操作数据记录表

项目名称	空白标定	效果标定
第一提升管出口温度 / °C	540.5	538.2
加工量 / (t/h)	159.3	155.5
烧焦罐温度 / °C	687.2	688.4
二密相温度 / °C	717.3	718.2
再生器稀相温度 / °C	731.4	724.7
主风流量 / (Nm ³ /min)	3455.6	3408.5
再生器过剩氧 / %	3.28	3.61
洗涤塔底循环液 pH 值	6.6	7.1
脱硫洗涤塔液碱消耗量 / (t/h)	0.38	0.1
脱硫洗涤塔顶粉尘 / (mg/m ³)	16.5	8.8

2.1 脱硫效果分析

2.1.1 烟气分析结果

硫转移剂应用前后，采用 Testo 350 烟气检测仪和 Q/SH 3360 278-2018《催化裂化烟气三氧化硫采样和分析方法》对再生烟气 SO₂ 和 SO₃ 进行了现场人工检测^[5]，结果见表 4。可以看出，硫转移剂加注前后再生烟气 SO_x 质量浓度从 580mg/m³ 降低至 125mg/m³，脱除率达到 78.4%，其中 SO₂ 质量浓度从 411mg/m³ 降低至 103mg/m³，脱除率达到 74.9%；SO₃ 质量浓度从 169mg/m³ 降低至 22mg/m³，脱除率达到 87.0%，SO₃ 占 SO_x 比例从 29.1% 下降至 17.6%，SO₃ 脱除率高于 SO₂ 主要与硫转移剂可以优先捕集 SO₃ 有关。

硫转移剂应用前后再生烟气 SO₂ 在线表变化趋势见图 2 (SO₂ 在线表检测上限为 400mg/m³)。可以看出，SO₂ 浓度波动随原料硫含量变化，由加剂前 400 mg/m³ 降低到稳定加剂时约 100mg/m³。

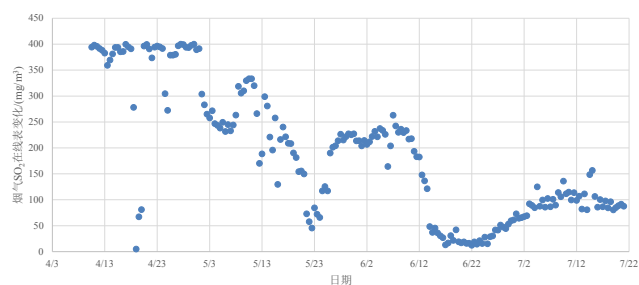


图 2 硫转移剂加剂前后再生烟气 SO₂ 在线表变化趋势

2.1.2 脱硫洗涤塔液碱消耗量及脱硫 PTU 污水 TDS 变化

催化裂解装置采用湿法脱硫进行烟气 SO_x 后处理，再生烟气进入脱硫洗涤塔后与液碱反应生成可溶性 Na₂SO₃、Na₂SO₄ 等盐类（也就是溶解性固体 TDS），随 PTU 污水排出装置。所以脱硫洗涤塔液碱消耗量和循环液 TDS 也可以反映再生烟气中 SO₂ 的脱除效果。

加注硫转移剂前后，脱硫洗涤塔液碱消耗量变化见表 3，在控制脱硫洗涤塔底循环浆液 pH 值相近情况下，液碱至洗涤塔下部流量变化趋势见图 3（液碱消耗量在线表 FI-70613 检测上限为 300kg/h）。可以看出，当硫转移剂藏量增加并稳定加注后，液碱至洗涤塔下部流量也逐步下降，由加剂前 300kg/h（超量程）降低到稳定加剂时约 100kg/h。液碱消耗总降幅为 71.1%，基本与烟气 SO₂ 脱除率一致，可降低脱硫洗涤塔运行成本。6 月 26 日 -7 月 3 日，因液碱隔膜泵振动大，通过稀释液碱提高液碱量处置，引起液碱消耗量出现波动，7 月 3 日液碱浓度恢复后，液碱至洗涤塔下部流量恢复正常。

表 3 硫转移剂加剂前后脱硫洗涤塔液碱消耗量变化

分析项目	空白标定	效果标定
塔底循环浆液 pH	7.2	7.3
脱硫洗涤塔液碱消耗量 / (t/d)	9.0	2.6

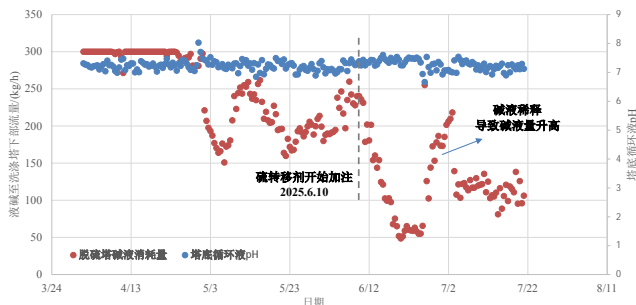


图 3 硫转移剂加剂前后液碱至洗涤塔下部流量变化

加注硫转移剂前后的脱硫 PTU 污水 TDS 变化如图 4。可以看出，脱硫 PTU 污水 TDS 由加剂前约 17000mg/L 降低到稳定加剂后约 7500mg/L。TDS 降低有利于废水处理，减缓设备腐蚀，也可降低浆液系统结垢风险，有利于装置长周期平稳运行。

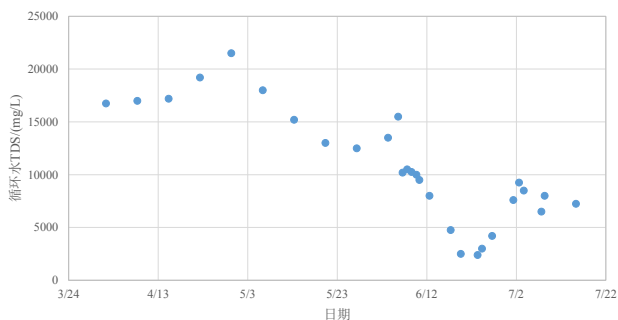


图 4 硫转移剂加剂前后脱硫 PTU 污水 TDS 变化

2.2 烟气形态观察

加注硫转移剂前后烟气蓝烟拖尾变化情况如图 5 所示。加注前，烟气拖尾现象较为明显。加注后，烟气蓝烟完成消除，烟羽更多情况下接近直立排放，拖尾长度明显缩短。

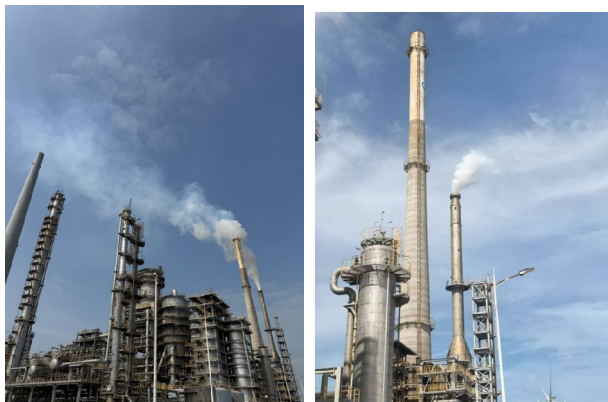


图 5 硫转移剂加注前后烟羽变化情况

2.3 油浆固含量和三旋入口颗粒物浓度的影响

加注硫转移剂前后油浆固含量变化如图 6 所示，硫转移剂加剂前后油浆固含量基本稳定，在 2~2.5g/L 小幅波动。另外，三旋入口颗粒物浓度也基本稳定，未出现烟机振动值波动情况。

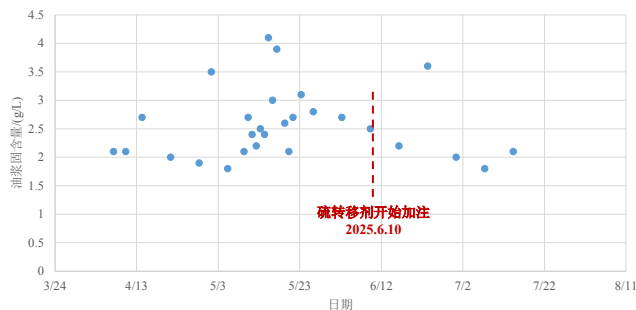


图 6 硫转移剂应用前后油浆固含量变化

3 未来挑战

目前增强型 RFS 硫转移剂在完全再生催化裂化应用，在占催化剂系统藏量 $\leq 2\%$ 时，可实现烟气 SO_x 降低 80% 以上，有的超过 90%，大幅降低脱硫塔负荷，基本完全消控有色烟羽拖尾现象，考虑节省碱液和增产硫磺还能为装置带来一定经济效益。但在不完全再生催化裂化装置上，占催化剂系统藏量 $\leq 4\%$ 时只能实现 50%~70% 脱除率，剂耗较高，虽能一定程度上缓解脱硫塔负荷，但由于再生烟气中硫多以还原态 H_2S 形式存在，在 CO 锅炉中会生成 SO_3 仍会导致蓝烟现象。因此，在未来需要针对各种不完全再生型式开发更高效的硫转移剂技术，不断提高技术经济性，帮助不完全再生催化裂化装置有效解决有色烟羽拖尾二次污染问题。

参考文献：

- [1] 白锐, 沙昊, 杨进华, 王晓东, 曹田田, 宋海涛. RFS09 硫转移剂在催化裂化装置上的工业应用 [J]. 化工环保, 2022, 42(01): 50-54
- [2] 贺安新, 谢海峰, 刘学川, 姜秋桥, 宋海涛. 增强型 RFS09 硫转移剂工业应用 [J]. 炼油技术与工程, 2019, 49(07): 57-60
- [3] 张杰潇, 张万虹, 宋海涛, 田辉平, 李家兴. 不同方法制备的硫转移剂物化性质及脱硫性能 [J]. 石油学报 (石油加工), 2019, 35(03): 548-554
- [4] 陈俊武, 许友好 主编. 催化裂化工艺与工程 (第三版) [M]. 北京: 中国石化出版社, 2015: 481-488
- [5] 中国石油化工有限公司石油化工科学研究院. 催化裂化烟气三氧化硫采样和分析方法: Q/SH3360278—2018[S]. 北京: 中国石化出版社, 2018.

作者简介：

田超 (1990-), 男, 满族, 辽宁抚顺人, 本科学历, 中级工程师, 研究方向: 化学工程与工艺, 炼油技术等。