



TDS-1 硫转移剂 产品介绍

岳阳三生化工有限公司

2017 年 02 月 22 日



目 录

| | |
|-----------------------|----|
| 一、产品性能、参数介绍..... | 1 |
| 二、使用效果评价..... | 3 |
| 2.1 中石化长岭分公司使用报告..... | 4 |
| 2.2 中石化济南分公司使用报告..... | 19 |



一、产品性能、参数介绍

1.1 产品名称

化学品中文名称：催化烟气脱硫助剂

化学品俗名或商品名：TDS-1 催化裂化硫转移助剂

1.2 产品简介

TDS-1 催化裂化硫转移助剂是一种应用于炼油催化裂化(FCC)装置上降低再生烟气中 SO_x 含量，从而减少 SO_x 的大气排放量，减轻大气污染的高效固体助剂，添加量占装置系统藏量的 2~5% 左右时，可使烟道气中 SO_x 含量由原来的 1200ppm 下降至 180ppm 以内，下降幅度达 85% 以上。

1.3 技术指标参数

表 1 质量指标

| 项目 | 检测方法 | 单位 | 典型指标值 |
|----------------------------------|-------------|-------------------|---------|
| 外观 | 目测 | | 黄色颗粒状粉末 |
| CeO ₂ 含量 | XRF | wt% | 11±1 |
| MgO 含量 | XRF | wt% | 43±2 |
| V ₂ O ₅ 含量 | XRF | wt% | 2.5±0.5 |
| 平均粒度, D(50) | 激光粒度仪 | 微米 | 80±5 |
| -wt% 0-20微米 | 激光粒度仪 | wt% | <1 |
| -wt% 0-40微米 | | | <10 |
| 堆比重 | ASTM | g/l | >780 |
| -ABD | | | |
| -CBD | | g/l | >820 |
| 磨耗指数 | 空气喷射 | wt%/hr | <1.5 |
| 灼减 | 马弗炉2小时@900℃ | wt% | <5 |
| BET 比表面 | BET 吸附 | m ² /g | 150±30 |



1.4 工业应用

TDS-1 催化裂化硫转移助剂在中石化长岭分公司催化装置上成功应用。工业应用表明：该助剂能显著降低再生烟气中 SO_x 含量，添加量 2~5% 时，再生烟气中 SO_x 含量可从 460ppm 降到 0~60ppm。脱硫率在 88% 以上。

二、使用效果评价

2.1 中石化长岭分公司试用总结

1#催化装置TDS-1硫转移剂试用报告

编制：黄 强
审核：[Signature]
单位：炼油一部
时间：2013.10.8

技术质量处

1#催化装置 TDS-1 硫转移剂试用报告

一、前言

由于1#催化原料硫含量偏高,装置再生器烟气SO_x硫化物含量较高,不能满足以后更加严格的排放新标准,需要提前做一些技术方案的准备,而降低催化再生烟气中SO_x硫化物的一种非常经济和简单的手段是使用硫转移剂。因此,公司决定在1#催化装置上试用TDS-1硫转移剂,考察其降低再生烟气中SO_x硫化物的效果以及对装置操作以及产品结构、产品质量的影响,为以后选择降低再生烟气SO_x硫化物技术方案提供依据。

试用硫转移剂的目的是:

1. 考察TDS-1硫转移剂硫转移的效果,即降低再生烟气中SO_x的效果;
2. 考察TDS-1硫转移剂对装置产品结构和产品质量的影响;
3. 考察TDS-1硫转移剂对装置运行的影响。

二、试用方法及过程

为了保证TDS-1硫转移剂顺利试用,首先确保催化装置安全平稳运行,原料性质及操作条件没有大的变化,生产方案不作大的调整,即在现有生产工艺条件下进行试用。

在硫转移剂试用之前进行空白标定,2013年5月21~22日进行了全流程标定,以此次标定作为硫转移剂的空白标定。

在新催化剂试用前做好接收和装置数据收集工作,搞好装置的稳定运行。准备单独一个催化剂罐,新剂不与现有催化剂混装,新剂装入催化剂后,单独加入系统。

表-1 TDS-1 硫转移剂理化指标

| 项 目 | 质 量 指 标 | 试验方法 |
|------------------------|-----------|----------------|
| 外观 | 淡黄色微球 | 目测 |
| 灼烧减量, wt% | ≤5 | Q/JATS041-2012 |
| 氧化镁 wt% | 43±2 | Q/KJKF97-2009 |
| 氧化锶 wt% | 11±1 | Q/KJKF97-2009 |
| 五氧化二钒 wt% | 2.5±0.5 | Q/KJKF97-2009 |
| 孔体积, ml/g | ≥0.06 | Q/JATS041-2012 |
| 比表面, m ² /g | ≥120 | GB/T 5816-1995 |
| 表观堆密度, g/ml | 0.65~0.85 | Q/JATS041-2012 |
| 磨损指数, wt% | ≤1.5 | Q/JATS041-2012 |
| 粒度分布: | | |
| 0~20μm, % | ≤2.5 | Q/JATS041-2012 |
| 0~40μm, % | ≤18 | Q/JATS041-2012 |
| 平均粒径, μm | 80±5 | Q/JATS041-2012 |

2.1 第一阶段(快速加入阶段)

第一阶段(快速加入阶段)时间为2013年8月8日到8月13日共6天。

加剂速度为主剂每天 2.0 吨左右，硫转移剂每天 3.0 吨，到 8 月 13 日共加入硫转移剂 18 吨，占系统藏量约 5.53%。

2.2 第二阶段（稳定阶段）

第二阶段时间从 2013 年 9 月 20 日~9 月 23 日。

完成第一阶段加剂后，根据硫转移剂的实际试用效果，确定第二阶段的加剂方案，由于催化烟气中很长时间未检测出硫化物 SO_x，第二阶段一直未加剂，直到 9 月 20 日~9 月 23 日才加入 2.0 吨，估计 9 月 19 日硫转移剂占系统藏量 3.87%，加入 2 吨后，9 月 23 日硫转移剂占系统藏量约为 4.38%，9 月 24 日~25 日对装置进行硫转移剂试用效果的标定。

表-2 加剂阶段加入量的统计

| 阶 段 | 时 间 | 主剂加入量 (吨/天) | 助剂加入量 (吨/天) | 助剂累计 加入量 t | 助剂占藏量 % |
|------|---------------|----------------|----------------|---------------|------------|
| 第一阶段 | 8 月 8 日~13 日 | 2.0 | 3.0 | 18 | 5.53 |
| 第二阶段 | 9 月 20 日~23 日 | 2.0 | 0.5 | 2 | 4.38 |
| 合 计 | | | | 20 | |

三、试用期间装置运行情况分析

由于该助剂未在本装置试用过，在试用硫转移剂时有可能影响装置系统平衡剂性能，如活性稳定性，机械强度，筛分和流化性能等，也可能对装置产品结构和质量有一定的影响，对助剂质量严格把关，在试用过程中密切注意装置的变化情况，及时处理，避免对装置正常生产造成不利的影响，为此制定了详细的试用方案。

从试用的情况来看，由于硫转移剂本身活性低，以较快的速度加入系统后，对平衡剂活性有一定的影响，由于装置在试用硫转移剂的同时也在试用新配方催化剂和强化助剂，因此系统平衡剂性质波动和变化较大，总的来说，硫转移剂加入后，平衡剂活性有所降低。

表-3 2013 年 7~9 月平衡剂性质

| 分析项目 | 7-31 | 8-5 | 8-12 | 8-14 | 8-19 | 8-26 | 9-2 | 9-9 | 9-16 | 9-23 |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0_20, % | 1.62 | 1.6 | | 1.93 | 5.25 | 5.22 | 5.13 | 4.86 | 4.8 | 5.04 |
| 0_40, % | 17.84 | 18.28 | 18.28 | 18.14 | 28.64 | 28.04 | 25.8 | 27.24 | 25.41 | 25.37 |
| 0_80, % | 62.45 | 62.71 | 62.71 | 58.14 | 72.68 | 72.39 | 68.41 | 71.74 | 68.92 | 68.67 |
| 0_105, % | 80.48 | 80.41 | 80.41 | 76.73 | 87.26 | 87.28 | 84.21 | 86.86 | 84.86 | 84.66 |
| 0_149, % | 95.68 | 95.28 | 95.28 | 93.68 | 97.96 | 98.18 | 96.94 | 98.04 | 97.38 | 97.28 |
| >80, % | 37.55 | 37.29 | 37.29 | 41.86 | 27.32 | 27.61 | 31.59 | 28.26 | 31.08 | 31.33 |
| D(V,0.5), μm | 67.45 | 67.05 | 67.05 | 71.47 | 56.72 | 57.22 | 60.59 | 57.92 | 60.46 | 60.68 |
| 活性指数, % | 57.7 | 57.3 | 56.9 | 56.5 | 59.2 | 57.7 | 61.3 | 60.2 | 55.6 | 53.6 |
| 表面积, m ² /g | 111 | 113 | 105 | 109 | 107 | 115 | 114 | 107 | 106 | 110 |
| 孔体积, ml/g | 0.149 | 0.168 | 0.149 | 0.17 | 0.169 | 0.17 | 0.164 | 0.16 | 0.159 | 0.162 |

| | | | | | | | | | | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 表观松密度, g/ml | 0.89 | 0.87 | 0.87 | 0.8 | 0.92 | 0.9 | 0.89 | 0.89 | 0.88 | 0.9 |
| 微孔面积, m ² /g | 59 | 57 | 55 | 56 | 55 | 58 | 65 | 58 | 58 | 62 |
| 微孔体积, ml/g | 0.027 | 0.026 | 0.025 | 0.026 | 0.025 | 0.027 | 0.03 | 0.027 | 0.027 | 0.029 |
| 干基, % | 100 | 100 | 100 | | 100 | 100 | 100 | 100 | 99.6 | 99.46 |
| 二氧化硅, % | 49.49 | 48.76 | 48.35 | | 48.07 | 48.23 | 47.96 | 47.01 | 49.14 | 47.92 |
| 三氧化二铝, % | 46.09 | 47.05 | 47.73 | | 47.23 | 46.18 | 46.11 | 46.97 | 45.98 | 46.45 |
| 氧化稀土含量, % | 2.37 | 2.38 | 2.5 | 2.78 | 2.76 | 2.99 | 3.07 | 3.03 | 3.14 | 3.13 |
| 硫酸根含量, % | 0.05 | 0.08 | 0.08 | | 0.08 | 0.09 | 0.09 | 0.06 | 0.08 | 0.09 |
| 五氧化二磷, % | 0.72 | 0.62 | 0.81 | | 0.64 | 0.77 | 0.7 | 0.55 | 0.55 | 0.53 |
| 氟离子, % | 0.14 | 0.09 | 0.09 | | 0.09 | 0.13 | 0.18 | 0.04 | 0.06 | 0.01 |
| 晶胞常数, 埃 | 24.32 | 24.32 | 24.32 | 24.31 | 24.32 | 24.32 | 24.33 | 24.32 | 24.31 | 24.32 |
| 铜, ug/g | 25.3 | 22.3 | 25.7 | 17.8 | 16.8 | 21.3 | 22.5 | 15.7 | 18 | 35.7 |
| 铁, % | 0.34 | 0.27 | 0.41 | 0.29 | 0.21 | 0.31 | 0.39 | 0.25 | 0.28 | 0.44 |
| 钠, % | 0.43 | 0.23 | 0.35 | 0.29 | 0.23 | 0.31 | 0.29 | 0.24 | 0.29 | 0.3 |
| 镍, % | 0.36 | 0.29 | 0.42 | 0.31 | 0.22 | 0.33 | 0.37 | 0.27 | 0.33 | 0.4 |
| 锡, % | 0.01 | <0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 钼, % | 0.38 | 0.31 | 0.42 | 0.43 | 0.33 | 0.47 | 0.54 | 0.39 | 0.47 | 0.62 |
| 氧化钙, % | 0.36 | 0.36 | 0.38 | 0.33 | 0.33 | 0.32 | 0.36 | 0.42 | 0.42 | 0.38 |

当硫转移剂加入量快速达到系统藏量 5%以后, 装置的操作出现了一些变化, 如再生器温度分布更加均匀, 再生器二次燃烧得到大幅度的改善。

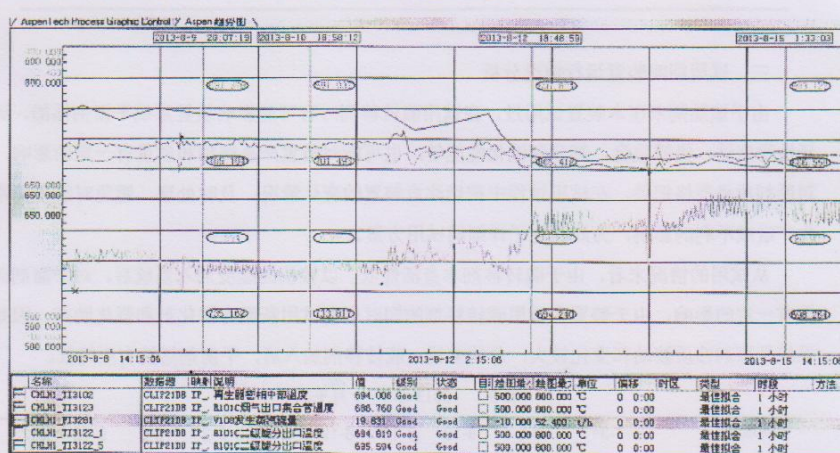


图-1 再生器密相、稀相和集管温度变化曲线

从装置再生器温度记录曲线可以看出, 8 月 12 日后稀相温度和集管温度明显降低, 集管温度甚至低于密相温度, 8 组旋分出口和入口温度也大幅度降低, 并分布趋于均匀, 二次燃烧得到抑制, 从烟气分析来看, 烟气中基本不含 CO, 说明硫转移剂试用后起到助燃剂的效果, 不过经过 25 天后, 抑制二次燃烧的效果有所降低, 直到最后消失。

此外, 从图-1 曲线图可以看出, 硫转移剂试用后在其它情况不变的情况下, 外取热产

量明显增加，外取热产汽增加的原因主要是二次燃烧得到抑制，烟气离开再生器的温度大幅度降低，CO 完全燃烧，使得再生器剩余热量增加，同时也感到生焦率有所增加。

硫转移剂试用期间，装置运行温度，催化剂跑损正常，烟机运行正常，催化剂流化正常。

四、试用的效果分析

硫转移剂试用期间除了装置日常分析外还有针对性增加了一些分析，增加的分析项目及频次见下表。

表-4 1#催化装置硫转移剂试用期间环保站化验分析项目

| 样品名称 | 分析内容 | 频次 | 备注 |
|-------------------|----------------------------------|---------------|-----|
| 烟机入口烟气 | 粉尘浓度 | 1 次/周 星期一 | 原计划 |
| 烟机入口烟气 | SO _x 、NO _x | 1 次/周 星期一 | 增加 |
| 1#余热炉后烟气 | SO _x 、NO _x | 2 次/周 星期一、星期四 | 增加 |
| V203、V2201、及总含硫污水 | 硫含量 | 2 次/周 星期一、星期四 | 增加 |

在 TDS-1 硫转移剂试用期间，及时收集装置数据，数据主要包括主要操作条件、原料性质、催化剂性质、产品收率、产品质量及装置物料平衡等。

表-5 1#催化烟机入口烟气分析数据

| 采样日期 | 采样点 | 氧气 % | 一氧化碳 % | 二氧化碳 % | 氮氧化物 mg/m ³ | 烟尘浓度 mg/m ³ | 二氧化硫 mg/m ³ |
|-----------|----------|---------|-----------|-----------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 2013-7-2 | 1#催化烟机入口 | - | - | - | 140 | - | 386 |
| 2013-7-2 | 1#催化烟机入口 | - | - | - | - | 106 | - |
| 2013-7-9 | 1#催化烟机入口 | - | - | - | 140 | - | 386 |
| 2013-7-24 | 1#催化烟机入口 | - | - | - | 140 | - | 187 |
| 2013-7-29 | 1#催化烟机入口 | - | - | - | 164 | 152 | 372 |
| 2013-8-12 | 1#催化烟机入口 | 3.9 | 未检出- | 14.4 | 147 | 124 | 52 |
| 2013-8-14 | 1#催化烟机入口 | 2.5 | 未检出- | 15.3 | 222 | - | 未检出- |
| 2013-8-15 | 1#催化烟机入口 | 2.7 | - | 15.2 | 265 | - | 301 |
| 2013-8-15 | 1#催化烟机入口 | 3.1 | 未检出- | 14.8 | 290 | - | 未检出- |
| 2013-8-16 | 1#催化烟机入口 | 3 | 未检出- | 15.3 | 318 | 89 | 未检出- |
| 2013-8-19 | 1#催化烟机入口 | 3.1 | 未检出- | 15.2 | 470 | - | 未检出- |
| 2013-8-21 | 1#催化烟机入口 | 3.1 | 未检出- | 15.3 | 450 | - | 未检出- |
| 2013-8-23 | 1#催化烟机入口 | 3.2 | 未检出- | 15.1 | 473 | - | 未检出- |
| 2013-8-26 | 1#催化烟机入口 | 2.5 | 未检出- | 15.5 | 560 | - | 未检出- |
| 2013-8-27 | 1#催化烟机入口 | - | - | - | - | 66 | - |
| 2013-8-29 | 1#催化烟机入口 | 2.9 | 未检出- | 15.2 | 560 | - | 未检出- |
| 2013-9-10 | 1#催化烟机入口 | 2.7 | 未检出- | 15.4 | 257 | - | 12 |
| 2013-10-8 | 1#催化烟机入口 | 2.8 | 未检出- | 15.5 | 71 | - | 160 |

表-6 1#催化余热炉烟气分析数据

| 采样日期 | 采样点 | 二氧化碳 % | 二氧化硫 mg/m ³ | 氧气 % | 一氧化碳 % | 氮氧化物 mg/m ³ | 烟尘浓度 mg/m ³ |
|-----------|---------|-----------|---------------------------|---------|-----------|---------------------------|---------------------------|
| 2013-7-3 | 1#催化余热炉 | 13.6 | 374 | 3.4 | 未检出 | 119 | - |
| 2013-7-17 | 1#催化余热炉 | 12.3 | 300 | 4.5 | 0 | 147 | - |
| 2013-8-2 | 1#催化余热炉 | 14.4 | 485 | 3.8 | 未检出- | 165 | - |

| | | | | | | | |
|------------|---------|------|-------|------|------|-------|-----|
| 2013-8-6 | 1#催化余热炉 | 12.4 | 420 | 3.7 | 未检出- | 156 | - |
| 2013-8-6 | 1#催化余热炉 | - | - | - | - | - | 119 |
| 2013-8-12 | 1#催化余热炉 | 12.5 | 52 | 3.6 | 465 | 100 | - |
| 2013-8-13 | 1#催化余热炉 | 7.5 | 未检出- | 3.7 | 未检出- | 238 | - |
| 2013-8-14 | 1#催化余热炉 | 15.3 | 未检出 | 2.3 | 未检出- | 197 | - |
| 2013-8-15 | 1#催化余热炉 | 15.2 | 262 | 2.5 | 4910 | 250 | - |
| 2013-8-15 | 1#催化余热炉 | 15 | 141 | 2.7 | 3151 | 281 | - |
| 2013-8-15 | 1#催化余热炉 | 14.9 | 106 | 2.9 | 2498 | 279 | - |
| 2013-8-16 | 1#催化余热炉 | 15 | 未检出 | 3 | 未检出- | 305 | - |
| 2013-8-19 | 1#催化余热炉 | 15.3 | 未检出- | 2.8 | 未检出- | 425 | - |
| 2013-8-26 | 1#催化余热炉 | 14.8 | 未检出- | 3.3 | 未检出- | 528 | - |
| 2013-8-29 | 1#催化余热炉 | 15 | 未检出- | 2.8 | 未检出- | 530 | - |
| 2013-9-3 | 1#催化余热炉 | 15.4 | 未检出- | 2.8 | 未检出- | 309 | - |
| 2013-9-10 | 1#催化余热炉 | 15.4 | 20 | 2.5 | 未检出- | 230 | - |
| 2013-9-10 | 1#催化余热炉 | - | - | - | - | - | 128 |
| 2013-9-17 | 1#催化余热炉 | 7.8 | 未检出- | 3.3 | 未检出- | 251 | - |
| 2013-9-22 | 1#催化余热炉 | 7.7 | 55 | 2.8 | 未检出- | 164 | - |
| 2013-9-24 | 1#催化余热炉 | 7.9 | 未检出- | 2.3 | 未检出- | 218 | 107 |
| 2013-09-30 | 1#催化余热炉 | 15.1 | 59.0 | 3.70 | 未检出- | 145 | 72 |
| 2013-10-08 | 1#催化余热炉 | 15.7 | 168.0 | 2.50 | 未检出 | 38.0 | - |
| 2013-10-17 | 1#催化余热炉 | 15.5 | 90.0 | 3.30 | 未检出 | 108.0 | - |
| 2013-10-21 | 1#催化余热炉 | 15.2 | 未检出- | 3.70 | 未检出 | 103.0 | - |
| 2013-10-30 | 1#催化余热炉 | 12.6 | 113.0 | 2.80 | 未检出 | 204.0 | - |

表-7 试用期间 1#催化 V203 污水分析

| 采样日期 | 采样点 | 分析类型 | 挥发酚 | 氨氮 | 石油类 | COD | 硫化物 | pH 值 |
|-----------|--------------|------|-----|-------|--------|---------|------|------|
| 2013-8-12 | 1#催化 V203 污水 | 标定 | - | - | - | - | 7010 | - |
| 2013-8-14 | 1#催化 V203 污水 | 标定 | - | - | - | - | 7110 | - |
| 2013-8-15 | 1#催化 V203 污水 | 标定 | - | - | - | - | 7140 | - |
| 2013-8-16 | 1#催化 V203 污水 | 标定 | - | - | - | - | 8070 | - |
| 2013-8-19 | 1#催化 V203 污水 | 标定 | - | - | - | - | 7140 | - |
| 2013-8-21 | 1#催化 V203 污水 | 标定 | - | - | - | - | 8170 | - |
| 2013-8-23 | 1#催化 V203 污水 | 标定 | - | - | - | - | 6960 | - |
| 2013-8-26 | 1#催化 V203 污水 | 标定 | - | - | - | - | 9050 | - |
| 2013-8-29 | 1#催化 V203 污水 | 加样 | - | - | - | - | 5760 | - |
| 2013-9-24 | 1#催化 V203 污水 | 标定 | 112 | 10100 | 437.69 | 90432.5 | 9410 | 9 |
| 2013-9-24 | 1#催化 V203 污水 | 标定 | - | - | - | - | 9330 | 9 |
| 2013-9-25 | 1#催化 V203 污水 | 标定 | 105 | 5200 | 105.15 | 22073 | 8040 | 10 |

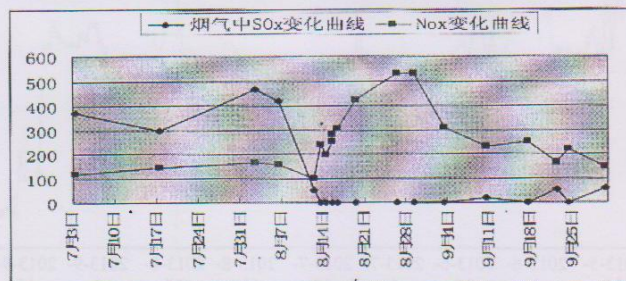
表-8 硫转移剂试用前后干气总量和 H₂S 含量, mg/m³

| 分析项目 | 硫含量, mg/m ³ | H ₂ S 含量, mg/m ³ | 分析项目 | 硫含量, mg/m ³ | H ₂ S 含量, mg/m ³ |
|----------|------------------------|--|-----------|------------------------|--|
| 2013-8-2 | 11019 | 10279 | 2013-9-6 | | 11882 |
| 2013-8-5 | | 16153 | 2013-9-9 | | 14588 |
| 2013-8-7 | | 16153 | 2013-9-11 | | 14491 |

| | | | |
|-----------|-------|-----------|-------|
| 2013-8-9 | 16153 | 2013-9-13 | 13766 |
| 2013-8-12 | 26432 | 2013-9-16 | 18964 |
| 2013-8-14 | 26432 | 2013-9-18 | 17505 |
| 2013-8-16 | 23495 | 2013-9-20 | 18964 |
| 2013-8-19 | 16153 | 2013-9-23 | 16046 |
| 2013-8-21 | 17622 | 2013-9-24 | 25168 |
| 2013-8-23 | 16153 | 2013-9-25 | 22606 |
| 2013-8-26 | 19090 | 2013-9-27 | 18712 |
| 2013-8-28 | 19090 | 2013-9-30 | 20287 |
| 2013-8-30 | 19090 | 2013-10-1 | 20997 |
| 2013-9-2 | 17622 | 2013-10-2 | 20287 |
| 18381 | | | 20287 |
| 2013-9-4 | 15940 | 2013-10-4 | 20287 |

硫转移剂试用前，催化装置混合原料硫含量在 0.4~0.5%，烟气中硫化物 SO_x 含量一般在 300~500ppm，NO_x 含量一般在 100~200 ppm，随着硫转移剂的加入，烟气中的 SO_x 含量明显降低，8 月 12 日为 52 ppm，此后检测烟气中 SO_x 含量为零，9 月 10 日为 20 ppm，9 月 22 日为 55 ppm，标定期间未检测出 SO_x。说明硫转移剂对降低催化烟气中的硫含量确实有非常显著的效果，最好效果达到脱除率 100%。以 8 月 6 日烟气硫化物 420 mg/m³，9 月 22 日烟气硫化物 55 mg/m³ 计，最低脱除率为 87.62%。

烟气中 NO_x 含量随着 SO_x 降低逐步增加，在达到一个高点 530 ppm 后 NO_x 含量逐步降低，说明硫转移剂对降低烟气中 SO_x 作用非常明显，经过一段时间的数据观察，烟气中的 NO_x 含量又降低至助剂使用前的浓度。


图-2 烟气中 SO_x 和 NO_x 含量的变化曲线

随着烟气中 SO_x 降低，甚至为零，烟气中的 SO_x 转变为 H₂S，进入到装置的产品中，特别是进入气体产品中，经过水洗，相当一部分 H₂S 进入到污水里。从干气的总硫和 H₂S 的分析来看，干气的总硫和 H₂S 浓度上升，污水中的硫化物含量也明显上升，也验证了烟气中的 SO_x 确实降低。

在硫转移剂试用期间，精制汽油硫含量有几个点超高，为此对精制汽油硫含量进行跟踪和分析，图-3 是 2013 年 5~9 月装置原料硫含量的变化曲线，虽然有波动，但硫转移剂试用期间，原料硫含量基本与试用前差别不大。

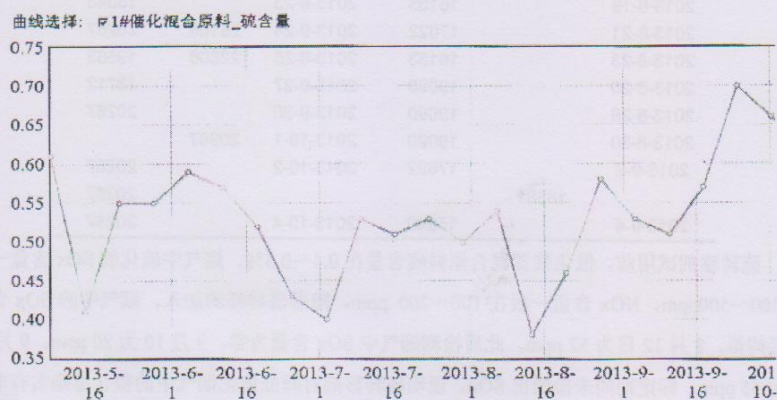


图-3 2013 年 5~9 月催化原料硫含量变化曲线

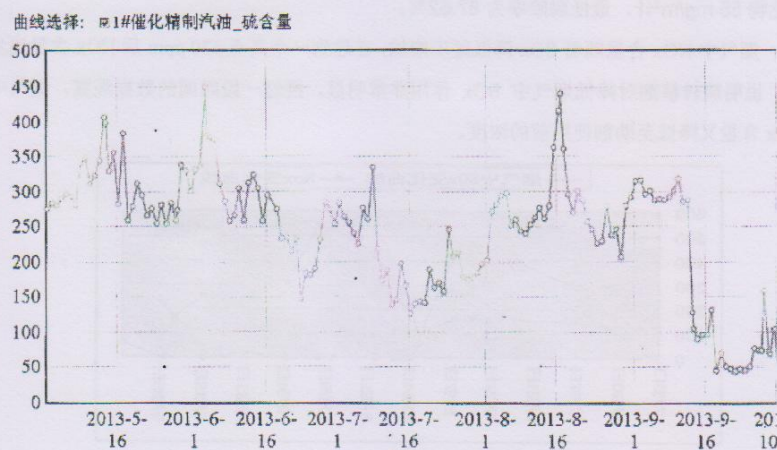


图-4 2013 年 5~10 月催化精制汽油硫含量变化曲线

精制汽油的硫含量变化与原料硫含量、操作条件以及轻污油硫含量等有关，对比 5~6 月精制汽油的硫含量，8 月 19 日后的精制汽油硫含量基本正常，8 月 15~17 日出现的几个硫含量超高的点，可能与回炼硫含量高的轻污油有关，说明硫转移剂使用并不使汽油硫含量增加。

五、装置标定情况

2013年5月21~22日进行了空白标定，9月24~25日进行了硫转移剂试用的标定，下面为标定的分析数据，对原料和产品性质进行对比。

5.1 原料性质

表-9 硫转移剂试用前后标定分析数据

| 分析项目 | 混合原料油 | | |
|-----------------------|-------|--------|--------|
| | 5月22日 | 9月24日 | 9月25日 |
| 密度, kg/m ³ | 925.2 | 921.9 | 922.4 |
| 残炭, % | 3.3 | 2.72 | 3.21 |
| 碳, % | 86.87 | 86.41 | 86.54 |
| 氢, % | 12.17 | 11.78 | 11.94 |
| 硫含量, % | 0.55 | 0.67 | 0.65 |
| 氮含量, % | 0.331 | 0.3153 | 0.3256 |
| 钙, ug/g | 11.8 | 12.00 | 5.47 |
| 铜, ug/g | 0.16 | 0.12 | <0.01 |
| 铁, ug/g | 1.41 | 13.06 | 6.55 |
| 钠, ug/g | 0.46 | <0.01 | 0.33 |
| 镍, ug/g | 6.22 | 5.17 | 5.61 |
| 钒, ug/g | 1.12 | 1.11 | 1.42 |
| 饱和烃含量, % | 62.38 | 67.64 | 68.43 |
| 芳烃含量, % | 26.43 | 24.24 | 23.78 |
| 胶质含量, % | 7.85 | 6.31 | 6.71 |
| 沥青质含量, % | 1.08 | 0.47 | 1.04 |

表-9为两次标定的原料油性质，5月22日的原料油与9月24日的原料油比较，表现为密度和残炭相差不大，5月份原料氢含量越高，9月份饱和份越高，总的来说，性质差不多。

5.2 主要产品性质

在标定的过程中，对于气、液化气、汽油、柴油、油浆等的性质进行了分析，结果如表-10、表-11、表-12、表-13、表-14。

表-10 干气组成

| 时间 | 5月22日 | 9月25日 | 9月24日 |
|---------------------------------|-------|-------|-------|
| CH ₄ | 21.51 | 22.87 | 23.02 |
| C ₂ H ₆ | 13.00 | 12.50 | 13.08 |
| C ₂ H ₄ | 8.96 | 9.54 | 9.69 |
| C ₃ H ₈ | 0.37 | 0.15 | 0.20 |
| C ₃ H ₆ | 1.81 | 0.65 | 0.95 |
| iC ₄ H ₁₀ | 0.43 | 0.33 | 0.29 |
| nC ₄ H ₁₀ | 0.19 | 0.10 | 0.10 |
| iC ₄ H ₈ | 0.16 | 0.13 | 0.12 |
| nC ₄ H ₈ | 0.13 | 0.14 | 0.14 |

| | | | |
|-----------|-------|-------|-------|
| iC4H8 | 0.14 | 0.00 | 0.13 |
| cC4H8 | 0.11 | 0.15 | 0.08 |
| iC5H12 | 0.18 | 0.09 | 0.08 |
| nC5H12 | 0.01 | 0.00 | 0.00 |
| >C5 | 0.11 | 0.14 | 0.04 |
| Σ R | 47.10 | 46.79 | 47.92 |
| CO2 | 3.19 | 4.05 | 3.25 |
| O2 | 0.32 | 0.42 | 0.47 |
| N2 | 11.39 | 11.78 | 11.60 |
| CO | 0.81 | 0.61 | 0.55 |
| H2 | 37.19 | 36.35 | 36.21 |
| 总硫/mg/m3 | 28350 | 22606 | 25168 |
| H2S/mg/m3 | 13490 | 19563 | 20287 |

表-10为两次标定的干气产品性质，其组成基本相当，但干气中硫化氢含量增加。

表-11 液化气组成

| 组成, % | 5月22日 | 9月24日 |
|------------|-------|-------|
| 乙烯, % | 0.06 | 0.17 |
| 丙烷, % | 19.36 | 12.83 |
| 环丙烷, % | 0 | 0 |
| 丙烯, % | 36.10 | 39.39 |
| 异丁烷, % | 16.32 | 15.99 |
| 正丁烷, % | 6.56 | 6.79 |
| 反丁烯, % | 5.16 | 6.99 |
| 正丁烯, % | 6.07 | 4.42 |
| 异丁烯, % | 6.61 | 8.43 |
| 顺丁烯, % | 3.67 | 4.83 |
| 异戊烷, % | 0.00 | 0.00 |
| 正戊烷, % | 0.09 | 0.00 |
| C1+C2, % | 0.06 | 0.17 |
| 大于等于 C5, % | 0.09 | 0.16 |
| 总硫/mg/m3 | 4395 | 10378 |
| H2S/mg/m3 | 4260 | 9940 |

表-11为两次标定的液态烃的性质，9月份与5月份液态烃性质比较，液态烃中丙烯含量变化大，主要由于重整液态烃的影响，9月份液态烃中H2S含量明显增加。

表-12 精制汽油主要性质

| 分析项目 | 5月22日 | 9月24日 |
|------------|-------|-------|
| 碱值, g/100g | 50.77 | |
| 诱导期, min | 875 | >1000 |

| | | |
|-----------------------|-------|-------|
| 密度, kg/m ³ | 731 | 738.7 |
| 研究法辛烷值 | 92.5 | 93.2 |
| 马达法辛烷值 | 81.0 | 81.5 |
| 芳烃含量, % | 25.0 | 30.22 |
| 烯烃含量, % | 28.3 | 25.47 |
| 苯含量, % | 0.62 | 0.76 |
| 硫含量, mg/kg | 261.4 | 0.057 |

表-12为两次标定的精制汽油的性质, 9月份与5月份比较, 研究法辛烷值略有提高, 汽油中烯烃含量降低, 芳烃含量增加, 可能与9月标定期间重油去加氢有关。

表-13 柴油性质

| 分析项目 | 分析组分 | 5.22 | 9.24 | 9.25 |
|------|--------------------------|--------|-------|-------|
| 密度 | 20℃密度, kg/m ³ | 961.3 | 959.4 | 955.1 |
| 硫含量 | 硫含量, ng/μl | 4586 | 6854 | 4984 |
| 氮含量 | 氮含量, ng/μl | 1512.9 | 1423 | 1262 |
| 碳氢含量 | 碳含量, %(w) | | 89.52 | 89.18 |
| | 氢含量, %(w) | 9.35 | 9.48 | 9.37 |
| 烃类组成 | 链烷烃, %(w) | 12.3 | 15.5 | 14.9 |
| | 一环烷烃, %(w) | 7.1 | 8.7 | 8.7 |
| | 二环烷烃, %(w) | 1.9 | 1.8 | 1.7 |
| | 三环烷烃, %(w) | 1.1 | 0.7 | 0.6 |
| | 总环烷烃, %(w) | 10.1 | 11.2 | 11.0 |
| | 总饱和烃, %(w) | 22.4 | 26.7 | 25.9 |
| | 烷基苯, %(w) | 9.5 | 9.6 | 9.5 |
| | 茚满或四氢萘, %(w) | 9.1 | 8.0 | 7.9 |
| | 茚类, %(w) | 2.3 | 3.0 | 3.0 |
| | 总单环芳烃, %(w) | 20.9 | 20.6 | 20.4 |
| | 萘, %(w) | 0.6 | 0.7 | 0.6 |
| | 萘类, %(w) | 29.6 | 28.9 | 29.1 |
| | 蒽类, %(w) | 11.5 | 10.2 | 10.4 |
| | 蒽烯类, %(w) | 6.3 | 5.9 | 6.2 |
| | 总双环芳烃, %(w) | 48 | 45.7 | 46.3 |
| | 三环芳烃, %(w) | 8.7 | 7.0 | 7.4 |
| | 总芳烃, %(w) | 77.6 | 73.3 | 74.1 |
| | 总重量, %(w) | 100 | 100.0 | 100.0 |

表-13为两次标定的柴油的性质, 9月份与5月份比较, 其组成和性质基本相当。

表-14 油浆性质

| 分析项目 | 5月22日 | 9月24日 | 9月25日 |
|----------|--------|--------|--------|
| 硫含量, % | 0.7566 | 0.9372 | 0.8058 |
| 氮含量, % | 0.4977 | 0.5059 | 0.4977 |
| 碳, % | 90.51 | 90.93 | 90.46 |
| 氢, % | 7.39 | 7.43 | 6.99 |
| 饱和烃含量, % | 12.09 | 9.96 | 9.00 |

| | | | |
|----------|-------|-------|-------|
| 芳烃含量, % | 52.19 | 60.47 | 52.99 |
| 胶质含量, % | 22.26 | 14.05 | 23.99 |
| 沥青质含量, % | 11.32 | 13.43 | 13.08 |
| 钙, ug/g | 35.6 | 37.00 | 38.00 |
| 铜, ug/g | 0.18 | 0.25 | <0.01 |
| 铁, ug/g | 38.4 | 46.25 | 51.00 |
| 钠, ug/g | 23 | 19.62 | 18.60 |
| 镍, ug/g | 35.5 | 34.97 | 37.20 |
| 钒, ug/g | 11.2 | 13.72 | 15.10 |

表-14为两次标定的油浆的性质, 9月份与5月份比较, 油浆中的芳烃含量增加, 饱和份减少, 胶质和沥青质含量增加, 可能与催化剂有关和反应深度有关。同时, 油浆中硫含量增加, 硫在油浆中的比例增加。

5.3 平衡催化剂性质

表-15 平衡催化剂性质

| | | |
|---------------------------------------|-------|-------|
| 标定日期 | 5月22日 | 9月24日 |
| RE ₂ O ₃ %(m/m) | 2.02 | 3.13 |
| 孔体积 ml/g | 0.176 | 0.162 |
| 比表面 m ² /g | 126 | 110 |
| 粒度 0-40umv% (v/v) | 16.52 | 25.37 |
| 粒度 0-149umv% (v/v) | 93.48 | 97.28 |
| 粒度 D (y, 0.5) um | 72.04 | 60.68 |
| 微活指数% (800℃, 17h) | 63.0 | 53.6 |

表-15为两次标定取的平衡剂的分析表征结果, 9月份与5月份比较, 比表面积降低, 活性降低, 平衡剂活性降低主要是由于主剂的原因造成的。

5.4 催化烟气计含硫污水分析

表-16 标定期间含硫污水分析

| 采样日期 | 采样点 | 分析类型 | 挥发酚 | 氨氮 | 石油类 | 硫化物 | COD | pH值 |
|-----------|--------------|------|-----|----------|----------|----------|----------|-----|
| 2013.5.21 | 含油污水 | 标定 | | 3.83 | 9.09 | 0.16 | 274 | |
| | V203 含硫污水 | 标定 | | 3.74E+03 | 44.9 | 5.13E+03 | 2.52E+04 | 9 |
| | V2201 含硫污水 | 标定 | | 360 | 96.6 | 361 | 1.27E+03 | 10 |
| | V301 含硫污水 | 标定 | | 2.22E+04 | 4.00E+04 | 2.61E+04 | 5.07E+04 | 8 |
| | 总含硫污水 | 标定 | | 3.35E+03 | 52 | 4.47E+03 | 3.15E+04 | 9 |
| 2013.5.22 | 含油污水 | 标定 | | | 11.1 | 0.64 | 104 | |
| | V203 含硫污水 | 标定 | | | 4.25E+03 | 4.40E+03 | 9.63E+03 | 9 |
| | V2201 含硫污水 | 标定 | | | 4.37E+03 | 322 | 1.78E+03 | 8 |
| | V301 含硫污水 | 标定 | | | 1.60E+05 | 2.25E+04 | 4.96E+04 | 9 |
| | 总含硫污水 | 标定 | | | 1.60E+05 | 4.13E+03 | 9.64E+03 | 9 |
| 2013-9-24 | 1#催化 V203 污水 | 标定 | 112 | 10100 | 437.69 | 90432.5 | 9410 | 9 |

| | | | | | | | | |
|-----------|---------------|----|------|-------|--------|-------|----------|----|
| 2013-9-24 | 1#催化 V203 污水 | 标定 | - | - | - | - | 9330 | 9 |
| 2013-9-25 | 1#催化 V203 污水 | 标定 | 105 | 5200 | 105.15 | 22073 | 8040 | 10 |
| 2013-9-24 | 1#催化 V2201 污水 | 标定 | 121 | 1380 | 93.11 | 10092 | 355 | 9 |
| 2013-9-25 | 1#催化 V2201 污水 | 标定 | 69.4 | 1290 | 122.4 | 2242 | 248 | 10 |
| 2013-9-24 | 1#催化 V301 污水 | 标定 | 64.9 | 46700 | 100.97 | 48100 | 181287.5 | 9 |
| 2013-9-24 | 1#催化 V301 污水 | 标定 | - | - | - | 54700 | - | 9 |
| 2013-9-25 | 1#催化 V301 污水 | 标定 | 46 | 27700 | 67.24 | 31300 | 80087.5 | 10 |

表-17 标定期间烟气分析数据

| | | SO ₂ | NOX | CO ₂ | CO | O ₂ | 粉尘 |
|------|--------|-------------------|-------------------|-----------------|-------------------|----------------|-------------------|
| | | mg/m ³ | mg/m ³ | (%) | mg/m ³ | (%) | mg/m ³ |
| 5.21 | 余热锅炉烟气 | 358 | 297 | 15.1 | 0 | 2.1 | 71 |
| 5.22 | 余热锅炉烟气 | 547 | 336 | 14.92 | 0 | 3.1 | 92 |
| 9.24 | 余热锅炉烟气 | 未检出 | 219 | | 0 | 2.3 | 106 |

5.5 装置物料平衡

表-18 原料结构与产品分布

| 物料组成% | 5月22日 | 9月24日 | 增减 |
|----------|--------|--------|-------|
| 热蜡 | 61.29 | 60.67 | -0.62 |
| 加氢重油 | 38.71 | 37.07 | -1.64 |
| 焦化蜡油 | 0 | 2.26 | 2.26 |
| 合计 | 100.00 | 100.00 | |
| 产品 | | | |
| 干气(不含非烃) | 4.71 | 4.62 | -0.09 |
| 液态烃 | 16.73 | 16.43 | -0.3 |
| 汽油 | 45.31 | 46.06 | 0.75 |
| 柴油 | 22.09 | 21.06 | -1.03 |
| 油浆 | 4.17 | 4.66 | 0.49 |
| 焦炭 | 6.79 | 7.01 | 0.22 |
| 损失 | 0.20 | 0.17 | -0.03 |
| 合计 | 100.00 | 100.00 | |
| 轻收 | 67.40 | 67.12 | -0.28 |
| 轻油+液化气 | 84.13 | 83.54 | -0.59 |

表-18 为两次标定的原料结构和产品分布，标定结果表明，产品分布变化不大，焦炭产率略有增加，装置轻收有所降低，主要是由于催化剂活性低造成的。

5.6 装置硫平衡

表-19 2013年5月21~22日装置硫平衡数据(空白标定)

| 入方 | 总量, t/2d | 硫含量 | 硫量, t/2d | 硫量, kg/h | 百分数 |
|-----|----------|--------|----------|----------|-------|
| 原料 | 6564 | 0.540% | 35.446 | 738.450 | 100 |
| 合计 | | | 35.446 | 738.450 | 100 |
| 出方 | | | | | |
| 干气 | 441.429 | 3.68% | 16.245 | 338.429 | 45.83 |
| 液化气 | 1098 | 0.24% | 2.635 | 54.900 | 7.43 |

| | | | | | |
|------|--------|----------------------|--------|---------|--------|
| 汽油 | 2974 | 0.0293% | 0.871 | 18.154 | 2.46 |
| 柴油 | 1450 | 0.475% | 6.888 | 143.490 | 19.43 |
| 油浆 | 274 | 0.90% | 2.466 | 51.375 | 6.96 |
| 催化烟气 | 130000 | 457mg/m ³ | 1.426 | 29.705 | 4.02 |
| 含硫污水 | 1045 | 4.47g/l | 4.671 | 97.316 | 13.18 |
| 误差 | | | 0.244 | 5.082 | 0.69 |
| 合计 | | | 35.202 | 733.368 | 99.312 |

表-20 2013年9月24~25日标定硫平衡（试用标定）

| 入方 | 总量, t/2d | 硫含量 | 硫量, t/2d | 硫量, kg/h | 百分数 |
|------|----------|--------------------|----------|----------|-------|
| 原料 | 6952 | 0.660% | 45.883 | 955.900 | 100 |
| 合计 | | | 45.883 | 955.900 | 100 |
| 出方 | | | | | |
| 干气 | 472 | 3.12% | 14.726 | 306.800 | 32.10 |
| 液化气 | 1142 | 0.44% | 5.025 | 104.683 | 10.95 |
| 汽油 | 3202 | 0.0300% | 0.961 | 20.013 | 2.09 |
| 柴油 | 1464 | 0.590% | 8.638 | 179.950 | 18.83 |
| 油浆 | 324 | 1.26% | 4.082 | 85.050 | 8.90 |
| 催化烟气 | 130000 | 0mg/m ³ | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 含硫污水 | 1056 | 4.4-31.3g/l | 12.150 | 253.125 | 26.48 |
| 误差 | | | 0.301 | 6.279 | 0.66 |
| 合计 | | | 45.582 | 949.621 | 99.34 |

表-21 硫转移剂试用前后硫平衡

| | 空白标定 | 试用标定 | 差值 |
|------|-------|-------|--------|
| 入方 | 百分数 | 百分数 | 百分数 |
| 原料 | 100 | 100 | 0 |
| 合计 | 100 | 100 | 0 |
| 出方 | | | |
| 干气 | 45.83 | 32.1 | -13.73 |
| 液化气 | 7.43 | 10.95 | 3.52 |
| 汽油 | 2.46 | 2.09 | -0.37 |
| 柴油 | 19.43 | 18.83 | -0.6 |
| 油浆 | 6.96 | 8.9 | 1.94 |
| 催化烟气 | 4.02 | 0 | -4.02 |
| 含硫污水 | 13.18 | 26.48 | 13.3 |
| 误差 | 0.69 | 0.66 | -0.03 |
| 合计 | 99.31 | 99.34 | 0.03 |

从装置硫平衡数据来看，烟气中的硫基本上以硫化氢的形式转移到，汽油、柴油中硫分布变化不大，油浆中硫分布有所增加。

硫转移剂试用前干气、液态烃和污水中硫分布占总量的 66.44%，催化烟气中硫含量占 4.02%，试用后干气、液态烃和污水中硫分布占总量的 69.53%，催化烟气中硫含量占 0%，干气、液态烃和污水中硫分布占总量增加 3.09%，绝大部分烟气中的硫以 H₂S 的形式转移到干气、液态烃和污水中。

六、结论

TDS-1 硫转移剂经过在 1# 催化装置的试用, 根据装置的生产情况和标定情况, 可以初步得出如下结论:

6.1 TDS-1 硫转移剂在占系统藏量 5% 时, 硫转移效果十分明显, 可以在较长时间将催化烟气中 SO_x 最低可以降低至零, SO_x 脱除率高于 87%, 但使用初期 NO_x 含量有所增加, 经过一定时期的试用后烟气中 NO_x 含量恢复至正常含量。

6.2 TDS-1 硫转移剂使用初期具有助燃剂的作用, 初期可以抑制再生器二次燃烧, 改善再生器温度分布。

6.3 TDS-1 硫转移剂使用后, 平衡剂活性略有降低, 装置生焦率略有增加, 但基本上不影响装置其它产品分布。

6.4 TDS-1 硫转移剂对装置产品质量无不良的影响。

6.5 TDS-1 硫转移剂试用后对装置的运行无不利影响。

2.2 中石化济南分公司试用总结

TDS-1 硫转移助剂试用报告

一、前言

随着国家环保要求的不断提高，石油炼制工业的污染物排放标准也日趋严格，近期国家环保部将发布新版《石油炼制工业污染物排放标准》（二次征求意见稿），该标准要求现有企业（自 2017.7.1 开始）和新建企业（自 2014.7.1 开始）催化裂化再生烟气中二氧化硫排放限值定为 200mg/m³。此外，自 2013 年 9 月 1 日起实施的 DB37/2376-2013《山东省区域性大气污染物综合排放标准》也明确规定了山东省固定源大气二氧化硫、氮氧化物及颗粒物三种污染物的排放限值等。一催化装置再生烟气中的 SO₂ 含量较高，平均为 432 mg/m³ (2014 年 1~5 月平均) 不能满足新的排放要求，所以在烟气脱硝脱硫项目实施前需要采取其它降硫措施。根据分公司安排试用了岳阳三生化工有限公司的 TDS-1 硫转移助剂，以考察其降低再生烟气中 SO₂ 的效果以及对装置操作、产品结构、产品质量的影响。从而达到降低烟气中硫氧化物的排放，实现降低催化烟气中硫含量的目标。

二、TDS-1 硫转移助剂性质

表 1 TDS-1 硫转移助剂的主要技术指标

| | 项目 | | 质量指标 | 试验方法 |
|---|----------------------------------|-------------|-----------|---------------|
| 1 | 酌减（质量分数）/% | 不大于 | 13.0 | Q/SH 3360 201 |
| 2 | 比表面积/（m ² /g） | 不小于 | 50 | GB/T 5816 |
| 3 | 孔体积/（cm ³ /g） | 不小于 | 0.20 | Q/SH 3360 206 |
| 4 | 表观松密度/（g/cm ³ ） | | 0.65~0.95 | Q/SH 3360 207 |
| 5 | 磨损指数/（%/h） | 不大于 | 4.5 | Q/SH 3360 208 |
| 6 | 粒度分布 （体积分数）/% | 0~40μm 不大于 | 22.0 | Q/SH 3360 210 |
| | | 0~149μm 不小于 | 92.0 | |
| 7 | SO ₂ 催化氧化吸附活性（体积分数）/% | | 不小于 | 60.0 |

三、TDS-1 硫转移助剂的加入

根据供应商提供的加入方案，采用先快加后平衡加入的方式，通过快加使 TDS-1 硫转移助剂占系统藏量的 4.0%左右，然后改为平衡加入，使 TDS-1 在系统中比例保持基本恒定。

1、快速加入阶段：

自 5 月 15 日~17 日，每天 TDS-1 添加量为：1000kg（共加入 3 吨）

自 5 月 18 日~24 日，每天的加入量为：600kg（共加入 4.2 吨）

自 5 月 25 日~6 月 3 日，每天的加入量为：350kg（共加入 3.5 吨）

快加阶段共 20 天，通过快速补充 TDS-1 硫转移助剂 10.7 吨，至催化剂藏量的 4.0%左右，达到试用方案要求。

2、平衡加入阶段：

自 6 月 4 日起，每天的加入量为：100kg/d。

平衡加入阶段为 43 天，需要 4.3 吨，预计使用助剂总用量为 15 吨。

实际生产中于 6 月 16 日根据脱硫效果加入量降低为 75 kg/d。

四、TDS-1 硫转移助剂试用期间的 HSE 措施

1、安全方面

（1）物料存放安全：

防水、防潮，防止包装袋破损造成固体粉末飘散污染环境。

（2）装卸安全：

防止包装袋破损。

（3）危险警示告知：

粉尘污染。

（4）使用过程中的人员防护：

装卸过程穿戴好劳保用品，戴好防尘口罩。

（5）作业环境监测：

实时监测。

（6）应急处置方案：



在存放、使用过程中注意防水、防潮，如遇紧急情况需及时转移。该助剂在使用过程中如对装置平稳生产或产品质量造成较大影响，车间应及时停加。

2、环保方面

(1) 在存放、装卸、使用过程中异味、粉尘等环境因素的控制措施

在装卸、存放过程中防止包装袋破损造成粉尘污染；在装卸、使用过程中戴好防尘口罩。

(2) 识别在使用过程中对相关设备设施（如污水汽提、污水处理场等）产生的影响

在使用过程中不会对污水汽提、污水处理场等造成影响。

(3) 三废的产生和处置措施

在使用过程中产生的平衡剂需集中收集由安环处统一安排交由有资质的单位处理，不得随意排放、倾倒。

五、TDS-1 硫转移助剂加入前和平衡加入时条件对比

表 2 硫转移助剂加入前后操作条件

| 主要操作条件 | 单位 | 加入前 | 平衡加入 |
|---------|--------------------|--------|--------|
| 回炼油回炼量 | t/h | 6 | 4 |
| 原料预热温度 | ℃ | 230 | 230 |
| 重油反应器温度 | ℃ | 506 | 508 |
| 汽油反应器温度 | ℃ | 510 | 515 |
| 重油反应器压力 | MPa | 0.202 | 0.198 |
| 汽油反应器压力 | MPa | 0.203 | 0.199 |
| 再生器压力 | MPa | 0.206 | 0.204 |
| 提升管压降 | kPa | 31 | 32 |
| 烧焦罐温度 | ℃ | 697 | 698 |
| 稀相温度 | ℃ | 700 | 696 |
| 中止剂（重反） | t/h | 2.5 | 3 |
| 主风量 | Nm ³ /h | 109800 | 110000 |
| 分馏塔顶压力 | MPa | 0.165 | 0.168 |
| 主分馏塔顶温度 | ℃ | 126 | 125 |

| | | | |
|---------|--------------------|-------|-------|
| 主分馏塔底温度 | ℃ | 315 | 312 |
| 副分馏塔顶温度 | ℃ | 126 | 127 |
| 副分馏塔底温度 | ℃ | 316 | 309 |
| 吸收塔顶温度 | ℃ | 41 | 40 |
| 解吸塔底温度 | ℃ | 108 | 107 |
| 稳定塔底温度 | ℃ | 173 | 172 |
| 稳定塔顶压力 | MPa | 1.05 | 1.05 |
| 贫吸收油量 | t/h | 46 | 45 |
| 再吸收塔顶压力 | MPa | 1.05 | 1.05 |
| 解吸塔顶压力 | MPa | 1.24 | 1.24 |
| 气压机入口流量 | Nm ³ /h | 23215 | 23520 |

TDS-1 硫转移助剂平衡加入阶段的反应温度略高于加入前，加入 TDS-1 硫转移助剂前后其它操作条件平稳。

六、TDS-1 硫转移助剂加入前后原料、产品性质

1、原料性质

表 3 原料油性质

| | | 氮 含 量 μg/g | 密度(20℃) kg/m ³ | 硫含量μg/g | 残碳%wt |
|------|-----------|---------------|------------------------------|---------|-------|
| 加入前 | 2014-5-1 | 4138.2 | 918 | 4506 | 3.64 |
| | 2014-5-5 | 3783.8 | 914.3 | 4982 | 3.59 |
| | 2014-5-8 | 4126.3 | 917.2 | 4445 | 3.56 |
| | 2014-5-12 | 3766.7 | 920.4 | 5046 | 3.61 |
| | 2014-5-15 | 4256.9 | 918.6 | 4946 | 3.4 |
| | 平均 | 4014.38 | 917.7 | 4785 | 3.56 |
| 平衡加入 | 2014-6-5 | 3586.6 | 913.6 | 4359 | 3.16 |
| | 2014-6-9 | 3717 | 922.5 | 4804 | 3.33 |
| | 2014-6-12 | 3304 | 919.6 | 5081 | 4.44 |
| | 2014-6-16 | 4336 | 913.7 | 5134 | 3.78 |
| | 2014-6-19 | 4349 | 917.6 | 5088 | 3.58 |
| | 2014-6-23 | 4454 | 919.4 | 4623 | 3.73 |
| | 2014-6-26 | 4510 | 916.9 | 4693 | 4.05 |
| | 平均 | 4037 | 918 | 4826 | 4 |



TDS-1 硫转移助剂加入前后原料硫含量略有上升、密度基本不变，残炭上升 0.44%。

2、产品性质

2.1 干气、液化气

表 4 干气产品性质

| | H ₂ %vol | 空 气 %vol | CO %vol | CH ₄ %vol | CO ₂ %vol | 乙烯 %vol | 乙烷 %vol | 丙烷 %vol | 丙烯 %vol | H ₂ S μg/g | C3 以 上组分 %vol |
|-------------|------------------------|-------------|------------|-------------------------|-------------------------|------------|------------|------------|------------|--------------------------|---------------------|
| 加入前平均 | 25.51 | 21.57 | 1.39 | 23.80 | 3.41 | 11.43 | 9.63 | 0.38 | 1.27 | 6653 | 1.76 |
| 平衡加入后 平均 | 23.74 | 22.32 | 1.29 | 23.96 | 4.13 | 11.89 | 9.80 | 0.32 | 1.18 | 3105 | 1.55 |

表 5 液化气产品性质

| | C ₂ %vol | C ₃ H ₈ %vol | C ₃ H ₆ %vol | 异丁 烷 %vol | C ₄ H ₁₀ %vol | 正异 丁烯 %vol | 反丁 烯 %vol | 顺丁 烯 %vol | C5 及 以上 组分 %vol | 硫化氢 含量 μg/g |
|------|------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------|--|------------------|-----------------|-----------------|--------------------------|-------------------|
| 加入前 | 0.44 | 15.54 | 35.89 | 21.81 | 6.84 | 11.14 | 4.97 | 3.35 | 0.02 | 4659 |
| 平衡加入 | 0.49 | 13.89 | 34.78 | 21.19 | 7.49 | 11.95 | 5.66 | 3.94 | 0.62 | 6498 |

TDS-1 硫转移助剂加入后干气中 H₂S 降低 3548μg/g，液化气中 H₂S 增加 1639μg/g。

2.2 粗汽油、改质汽油、稳定汽油

表 6 粗汽油、改质汽油产品性质

| | 粗汽油终馏点（℃） | 改质汽油终馏点（℃） |
|------|-----------|------------|
| 加入前 | 201.4 | 202.2 |
| 平衡加入 | 202.2 | 201.5 |

表 7 稳定汽油产品性质

| | 终馏点℃ | 蒸气压 KPa | 硫含量μg/g |
|-----|-------|---------|---------|
| 加入前 | 197.8 | 59.6 | 398 |



| | | | |
|------|-------|------|-----|
| 平衡加入 | 197.9 | 56.9 | 359 |
|------|-------|------|-----|

TDS-1 硫转移助剂加入前后汽油终馏点控制平稳，稳定汽油蒸汽压略有下降，稳定汽油硫含量下降 $39\mu\text{g/g}$ ，硫含量下降主要是汽油反应器反应温度增加了 5°C ，提高了汽油改质效果。

2.3 柴油、柴油

表 8 柴油产品性质

| | 95%馏出温度 $^{\circ}\text{C}$ | 硫含量 $\mu\text{g/g}$ |
|------|----------------------------|---------------------|
| 加入前 | 353.2 | 4889 |
| 平衡加入 | 354.8 | 5254 |

表 9 油浆产品性质

| | 密度(20°C) kg/m^3 | 催化剂固体含量 g/l | 硫含量 $\mu\text{g/g}$ |
|------|--|----------------------|---------------------|
| 加入前 | 1067.8 | 2.1 | 8046 |
| 平衡加入 | 1065.1 | 2 | 10256 |

加入 TDS-1 硫转移助剂后柴油、油浆硫含量上升，主要跟反应温度提高和原料残炭上升有关。

七、平衡剂性质

表 10 再生平衡剂性质

| | MAT wt% | Ni ppm | V ppm | Na ppm | Fe ppm | Sb ppm | Ca ppm | 0-20 μm wt% | 0-40 wt% | 0-80 wt% | 0-105 wt% | 0-149 wt% |
|------|------------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------------------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| 加入前 | 69 | 4610 | 1840 | 1410 | 6970 | 1250 | 1680 | 0 | 12.0 | 63.8 | 83.0 | 96.7 |
| 平衡加入 | 68 | 4140 | 2000 | 1420 | 6470 | 1350 | 1550 | 0 | 13.8 | 66.7 | 85.0 | 97.2 |



加入 TDS-1 硫转移助剂前后新鲜剂单耗维持在 1.1kg/t 不变。TDS-1 硫转移助剂加入前后催化剂活性稳定，重金属含量等未有大的变化。

八、产品分布

表 11 产品分布

| 物料 | 加入前 m% | 平衡加入 m% |
|-----|--------|---------|
| 汽油 | 43.73 | 43.89 |
| 柴油 | 16.77 | 16.4 |
| 液化气 | 21.93 | 22.08 |
| 干气 | 4.1 | 4.12 |
| 油浆 | 4.88 | 4.86 |
| 焦碳 | 8.39 | 8.45 |
| 损失 | 0.2 | 0.2 |
| 轻收 | 60.5 | 60.29 |
| 液收 | 82.43 | 82.37 |

TDS-1 硫转移助剂平衡加入后受原料残炭增加和反应温度高的影响，干气、液化气、汽油和生焦收率略有增加，轻油收率和总液收略有降低。

九、加入前后硫的变化

1、烟气在线测量数据

表 12 上传济南市环保局烟气分析数据

| 时间 | 二氧化硫 | 二氧化硫折算浓度 | 氮氧化物 | 氮氧化物折算浓度 |
|-----------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | (mg/m ³) | (mg/M ³) | (mg/m ³) | (mg/M ³) |
| 2014/5/10 | 178 | 224 | 213 | 266 |
| 2014/5/11 | 132 | 161 | 198 | 244 |
| 2014/5/12 | 225 | 239 | 206 | 230 |
| 2014/5/13 | 335 | 321 | 229 | 220 |
| 2014/5/14 | 274 | 268 | 249 | 245 |
| 2014/5/15 | 212 | 204 | 237 | 230 |
| 2014/5/16 | 17 | 16 | 206 | 201 |
| 2014/5/17 | 0 | 0 | 182 | 173 |
| 2014/5/18 | 0 | 0 | 214 | 212 |
| 2014/5/19 | 0 | 0 | 208 | 204 |
| 2014/5/20 | 0 | 0 | 193 | 189 |
| 2014/5/21 | 0 | 0 | 189 | 184 |
| 2014/5/22 | 0 | 0 | 211 | 214 |
| 2014/5/23 | 0 | 0 | 217 | 225 |



| | | | | |
|-----------|----|----|-----|-----|
| 2014/5/24 | 0 | 0 | 213 | 220 |
| 2014/5/25 | 0 | 0 | 222 | 228 |
| 2014/5/26 | 0 | 0 | 227 | 239 |
| 2014/5/27 | 0 | 0 | 184 | 187 |
| 2014/5/28 | 0 | 0 | 176 | 178 |
| 2014/5/29 | 0 | 1 | 167 | 185 |
| 2014/5/30 | 0 | 0 | 175 | 171 |
| 2014/5/31 | 0 | 0 | 177 | 175 |
| 2014/6/1 | 0 | 0 | 173 | 169 |
| 2014/6/2 | 0 | 0 | 189 | 192 |
| 2014/6/3 | 0 | 0 | 177 | 180 |
| 2014/6/4 | 0 | 0 | 182 | 184 |
| 2014/6/5 | 0 | 0 | 200 | 207 |
| 2014/6/6 | 26 | 24 | 194 | 202 |
| 2014/6/7 | 0 | 1 | 191 | 199 |
| 2014/6/8 | 0 | 0 | 174 | 177 |
| 2014/6/9 | 0 | 0 | 162 | 157 |
| 2014/6/10 | 0 | 0 | 158 | 154 |
| 2014/6/11 | 0 | 0 | 174 | 171 |
| 2014/6/12 | 1 | 1 | 163 | 162 |
| 2014/6/13 | 0 | 0 | 151 | 156 |
| 2014/6/14 | 0 | 0 | 155 | 157 |
| 2014/6/15 | 0 | 1 | 145 | 149 |
| 2014/6/16 | 1 | 1 | 162 | 170 |
| 2014/6/17 | 1 | 1 | 160 | 171 |
| 2014/6/18 | 8 | 8 | 150 | 153 |
| 2014/6/19 | 2 | 2 | 161 | 155 |
| 2014/6/20 | 0 | 0 | 161 | 155 |
| 2014/6/21 | 0 | 0 | 172 | 168 |
| 2014-6-22 | 0 | 0 | 177 | 173 |
| 2014/6/23 | 2 | 2 | 164 | 157 |
| 2014/6/24 | 6 | 7 | 159 | 168 |
| 2014/6/25 | 10 | 11 | 158 | 166 |
| 2014/6/26 | 12 | 13 | 157 | 166 |
| 2014-6-27 | 15 | 17 | 155 | 170 |
| 2014/6/28 | 14 | 15 | 165 | 184 |
| 2014/6/29 | 18 | 19 | 159 | 167 |
| 2014/6/30 | 19 | 19 | 154 | 155 |
| 2014/7/1 | 18 | 18 | 159 | 162 |



| | | | | |
|----------|----|----|-----|-----|
| 2014/7/2 | 16 | 18 | 183 | 189 |
|----------|----|----|-----|-----|

从济南市环保局在线分析数据：快速加入硫转移剂后的第二天, 烟气中的二氧化硫分析数据大幅下降, 5 月 17 日(第三天)开始烟气中的二氧化硫分析数据显示为 0。烟气中 NO_x 下降 22.5%。

2、装置硫平衡数据

表 13 装置硫平衡分析数据

| | 加入前 m% | 平衡加入 m% | 差值 m% |
|--------|--------|---------|-------|
| 干气+液化气 | 35.76 | 42.32 | 6.56 |
| 汽油 | 3.90 | 4.04 | 0.13 |
| 柴油 | 30.24 | 32.53 | 2.29 |
| 油浆 | 9.51 | 11.35 | 1.84 |
| 污水 | 11.22 | 9.68 | -1.54 |
| 烟气 | 9.37 | 0.09 | -9.28 |

硫平衡分析数据显示试用 TDS-1 硫转移助剂后气体中硫含量上升明显, 增加了 6.56%, 柴油、油浆中硫含量略有上升, 烟气中的硫含量降低明显, 环保局在线监测数据显示 SO_2 脱除率 100%, 质量中心硫平衡数据 SO_2 脱除率为 99%。

为降低化工原材料成本, 根据脱硫效果自 6 月 16 日开始将 TDS-1 硫转移助剂由 100kg/d 降低到 75kg/d, 降低加入量后烟气中 SO_2 逐步上升最终稳定在 18 mg/M^3 , 这时 TDS-1 硫转移助剂占系统藏量约 3%, 仍能保持 92% 的硫脱除率, 可以考虑进一步降低加入量。

十、使用 TDS-1 硫转移助剂成本分析

TDS-1 硫转移助剂单价 9.8 万元/吨, 如果平衡加入按 75kg/d 计, 每天加剂成本为 7350 元, 年需费用 268.3 万元。按脱除烟气中的 SO_2 计, 成本为 3.74 元/kg SO_2 。脱除 SO_2 的大部分进入气体中最终转化为硫磺, 粗略计算增加的硫磺又可降低 0.35 元/kg SO_2 , 使用 TDS-1 硫转移助剂脱除每千克 SO_2 助剂累计成本为 3.39 元。



十一、结论

根据装置日常生产统计和硫平衡标定情况，一催化车间试用 TDS-1 硫转移助剂后得出如下结论：

1、TDS-1 硫转移助剂在加入第二天即明显起效，在占系统藏量 4%时，硫转移效果显著，硫平衡标定烟气中 SO_2 含量降低 99%，环保局在线监测数据显示 SO_2 脱除率 100%；降低 TDS-1 硫转移助剂加入量，约占系统藏量 3%时，硫脱除率仍可以保持在 92%。

2、试用 TDS-1 硫转移助剂后烟气中 NO_x 降低 22.5%。

3、TDS-1 硫转移助剂试用期间生产操作平稳，汽油、柴油的产品质量没有明显变化；气体中硫含量上升明显。

4、TDS-1 硫转移助剂对产品分布无不良影响。

一催化车间

2014-7-6