

# 超声波强化燃料油氧化脱硫技术的研究进展

孙明珠, 张兵\*, 吴永红, 朱静

(沈阳工业大学石油化工学院, 辽宁 辽阳 111003)

**摘要:** 分别从超声波氧化脱硫机理和工艺影响因素等方面对国内外超声波强化氧化法脱硫技术的研究进展进行了综述。指出超声波强化氧化脱硫是以提高不同相态间作用的物理过程进行, 而非化学作用, 该机理还需深入研究。

**关键词:** 超声波; 燃料油; 脱硫; 氧化

**中图分类号:** TQ028.8

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2015)02-0040-04

## Research progress in ultrasonic-assisted oxidative desulfurization of fuel oil

SUN Ming-zhu, ZHANG Bing\*, WU Yong-hong, ZHU Jing

(School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China)

**Abstract:** The progress of ultrasonic-assisted oxidative desulfurization technology at home and abroad is reviewed from the aspects of the mechanism and process factors. The ultrasound can enhance oxidative desulfurization process by physical interactions among different phases, rather than chemical actions. However, the mechanism is needed to be further investigated.

**Key words:** ultrasound; fuel oil; desulfurization; oxidation

燃料油是世界上应用最广、用量最大的能源, 主要包括汽油、柴油和非运输用燃料, 占整个炼油产品的75%~80%。然而, 燃料油中所含的硫化物不仅对油品加工带来危害, 更会造成环境污染。随着全球燃油需求量的迅猛增大, 脱硫问题日益尖锐。相对来讲, 对非运输用燃油中硫含量要求不那么严格, 可通过吸附法净化烟道气达到排放规定。为此, 以美欧日等发达国家为首的许多国家纷纷制定更严格的环保法规限制车用燃料油中硫含量, 虽然对石油炼化工业和成品油生产企业带来巨大挑战, 但也给能源化学与环境化学研究带来机遇。在过去20多年里, 寻找合适脱硫方法与高效加氢催化剂一直是这方面的研究热点。在众多的脱硫方法中, 加氢脱硫(HDS)在炼油工业中得到广泛应用, 其他非加氢脱硫法大多仍停留于研究阶段<sup>[1]</sup>。但HDS难以有效脱除噻吩类含硫化合物, 且面临高能耗、高原料费及副产物等问题<sup>[2]</sup>。而许多非加氢脱硫法对含硫化合物的脱除具有明显优势, 随着技术的不断进步必将在脱硫工业中占有一席之地。

已开发的非加氢脱硫法主要有氧化法(ODS)、电化学法、钠脱硫、苛性碱、化学与催化处理和生物脱硫法等<sup>[3]</sup>。其中, 已证明ODS法是最有效的脱硫

技术之一, 它具有操作条件温和、投资少、脱硫效率高优点<sup>[4]</sup>。特别是当采用超声波或微波等辅助强化氧化过程时, 可显著缩短氧化反应时间、改善脱硫率<sup>[5]</sup>。因此, 近年该强化氧化脱硫法已显示出其发展强劲势头, 并吸引了越来越多研究者的关注。笔者根据多年研究经验, 对国内外超声波强化氧化脱硫技术进行了综述, 以促进新型脱硫技术的开发应用。

## 1 氧化脱硫及超声波强化机理

ODS过程包括2个阶段, 催化氧化与萃取<sup>[6]</sup>。首先, 油品中主要以苯并噻吩和二苯噻吩形式存在的含硫化合物在催化氧化阶段转变成易与油品通过萃取分离的高价态亚砷或砷类。通常采用的催化剂为O<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、ClO<sub>2</sub>和过氧酸等<sup>[7-8]</sup>。该氧化反应过程的示意图如图1。

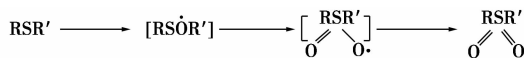


图1 氧化反应示意图

接下来, 依靠氧化产物砷和硫酸盐在水或极性溶剂中具有较高的溶解度, 经萃取分离作用得以从

收稿日期: 2014-09-15

基金项目: 辽宁省高等学校优秀人才项目(LJQ2012010); 沈阳工业大学学术带头人项目(2011037)

作者简介: 孙明珠(1979-), 女, 硕士, 讲师, 主要从事油品脱硫技术的研究; 张兵(1977-), 男, 博士, 副教授, 主要从事精细化工产品分离过程开发, 通讯联系人, 0419-5319450, zhangbing@sut.edu.cn。

烃类油品中分出。萃取溶剂有二甲亚砜、*N,N*-二甲基甲酰胺、糠醛、乙腈、硝基甲烷、*N*-甲基吡咯烷酮、乙二胺等<sup>[7,9-10]</sup>。溶剂经再生后可循环使用,砜和硫酸盐可用于生产硫磺等化工产品。

超声波是频率 > 20 kHz 的声波(一般为 20 kHz ~ 2 MHz),具有波长短、能量集中的特点,当强度超过一定值时,就可通过它与传声媒质的相互作用,影响、改变以至破坏后者的状态、性质及结构。目前,超声波已广泛用于切削、钻孔、清洗、医疗诊断、测量、非破坏性材料检验和化工等领域<sup>[11]</sup>。近来研究证明,超声波因其成本低、安全性高和环境友好等优点,在强化氧化油品脱硫反应中具有极好前景<sup>[12]</sup>。超声波借助所产生的力学、热学、光学、电学和化学等作用强化脱硫效果,通常可使油品中硫质量含量降至 10 μg/g 以下。该强化作用主要归结为 3 种:因机械振动形式能量带来的超声效应,因空穴或气泡形成膨胀-裂解-收缩循环过程带来的超高温与超高压的空化效应,超声波衍生热能带来的热作用<sup>[13]</sup>。其中,空化效应是超声波强化脱硫技术中的主要原理。

在催化氧化阶段,利用超声波的空化作用在由原料与氧化剂构成的水相混合溶液中产生大量直径约为 200 μm 微小气泡。一方面极大地增加两相间接触面积,有利于提高相间反应速率。另一方面,因气泡的迅速产生与破灭导致油相与水相剧烈混合,并在纳秒级时间范围在混合物料局部产生高达数千度与数千 MPa 的高温高压环境,从而强化反应过程。

尽管人们对超声波强化氧化脱硫效应已有所报道,但确切机理尚不清楚,还需深入研究。Bolla 等<sup>[14]</sup>关联实验数据与空化数学模型,建立了超声波机理-空化-氧化体系间的关系,发现因空化气泡内所包裹的庚烷蒸气在气泡破裂过渡过程中发生热解而形成的 H<sub>2</sub> 与 CO 有助于提高氧化程度。然而,过渡空化会因气泡破裂达最低温度给氧化过程带来负面作用。该研究建立了超声波对氧化脱硫体系的有利效应仅是物理的特征(即由强烈的微混合形成乳化作用),而无超声化学效应。

## 2 工艺影响因素

超声波强化催化氧化油品脱硫技术效果的影响因素主要来自 3 方面,超声作用、催化氧化反应和相间传质传热。

### 2.1 超声作用

超声作用的工艺参数主要有辐射时间、功率、空化强度和空化场分布等。

Chen 等<sup>[15]</sup>发现随超声波辐射时间从 5 min 提高到 25 min,噻吩氧化反应的转化率先增大后减小,在 20 min 达最高值。这是因为超声波产生的微乳液作用提高了氧化产物在催化剂相与反应物相间的质量传递系数,使反应转化率提高。但空化作用时间过长,在产生高温(>90℃)高压的破裂气泡中心更强,由于噻吩及其衍生砜类的沸点较低(<85℃)而挥发损失,使噻吩氧化反应转化率下降。在最佳的超声波辐射时间为 20 min,此时苯并噻吩与二苯噻吩氧化成砜的转化率分别达 89.9% 和 100%。此外,也发现硫化物的氧化反应性随硫原子所处电子密度增大而提高,如噻吩中硫原子电子密度与沸点都比苯并噻吩和二苯噻吩低,导致其难以氧化。

Gonzalez 等<sup>[16]</sup>发现超声波促进了燃油、水和碳 3 种相态间的分散,加速界面质量传递,并通过超声化学效应加速氧化反应,而使 ODS 反应速率提高 12 倍。强化的最主要作用是超声波提高相间传递速率,其次炭表面的原位修饰及声化学效应都不可忽略。另外,因超声波密度(能量)与超声振幅的平方呈正比,将振幅从 35% 提高到 60% 会使二苯噻吩氧化性能提高 30%。

Liu 等<sup>[17]</sup>在常规超声波清洗器中,用氧化铝薄腐蚀法测定了空化相对密度,表明此结果与空化场分布结果吻合良好,空化场分布能指导超声波氧化脱硫过程。

Tang 等<sup>[18]</sup>发现当超声波振幅为 30% ~ 70%,辐射 60 min 时,硫化物转化率从 21.56% 升至 33.10%。可能振幅从 30% 升到 70% 时,传递给探针的超声能量从 110 W 提高到 550 W。高功率带来因空化现象与溶液搅拌更激烈的化学效应。因而通过振幅值提高方式使输入能量提高,引起超声波密度增大,加速反应,提高硫化物脱除率。然而由于空化效应会产生低挥发性的烃类,如甲烷、乙烯、乙烷、丙烯和 C<sub>5</sub> + 烃,及油品裂解产生气体的程度主要依赖于振幅,会导致油品损失。另外,高振幅也会带来高能耗并减少探针寿命。因而,在处理重油时振幅不易太高。

Akbari 等<sup>[19]</sup>研究显示,超声波通过破坏油相中氢键与松团作用,提高了催化剂与氧化剂的分散效果,使二苯噻吩氧化反应的转化率超过 90%,远高于无超声波时的 55%。超声波可消除催化剂表面

杂质沉积引起的快速失活,起到清洁催化剂表面并提高稳定性的作用;另外,超声可显著减小催化剂粒径,有利于其在油品中的分散。

目前,虽然人们已对超声波在强化氧化脱硫方面的作用有所认识,但因不同体系超声波所起到的作用有所差异,需要确定何时为反应控制步骤或传递控制步骤,因而还需进行深入的实验与理论研究,建立物理模型确定超声波强化机理。

## 2.2 催化氧化反应

催化氧化反应体系直接决定了脱硫效果,若能与超声波协同作用将会使脱硫达最佳效果。因而,对氧化反应体系的影响因素研究比较深入。因素主要有氧化剂用量、催化剂用量、反应时间、反应温度、萃取剂用量、萃取时间和萃取次数等<sup>[13]</sup>。

考虑到催化剂的核心作用,Mei 等<sup>[20]</sup>采用  $H_2O_2$  作为氧化剂,磷钨酸作为氧化剂促进剂,在超声波照射下只需 7 min 便使柴油的脱硫率达 99% 以上。

Shayegan 等<sup>[12]</sup>发现超声波强化氧化脱硫不仅显著提高脱硫率,而且氧化剂用量、反应温度、反应时间都有所降低。

韩雪松等<sup>[21]</sup>研究以  $H_2O_2$ -乙酸为催化剂,在功率超声作用下柴油的深度氧化脱硫后芳烃的质量分数、密度均降低,另外提高了柴油的十六烷值,对生产高优品质柴油十分有利。

除传统液体催化剂外,近年也开发了固体催化剂。Carnaroglio 等<sup>[22]</sup>用多种固体氧化剂,包括硫酸氢钾、过硫酸钠、超氧化钾。氧化后的有机硫化物(砜)采用合适的极性溶剂或吸附剂进行萃取。硫酸氢钾在所有固体氧化剂中,高密度超声波条件下最有效,在超声 30 min 后,柴油中硫质量分数降到  $10 \times 10^{-6}$  以下。

笔者<sup>[23-24]</sup>在最佳条件下,氧化剂/柴油体积比为 1:10,氧化剂/ $H_2O_2$ :催化剂/甲酸体积比为 1:1,氧化反应时间 10 min,氧化反应温度 50℃,萃取剂/柴油体积比为 1:1,此时脱硫率高达 92.8%。证明超声脱硫技术在油品脱硫中,不仅操作简单,而且可强化氧化脱硫反应,显著降低能耗与成本。

Akbari 等<sup>[19]</sup>采用新型超声波强化脱硫, $H_2O_2$ /硫摩尔比为 3,反应温度 45℃,催化剂  $MoO_3/Al_2O_3$  用量 30 g/L,反应时间 30 min,含硫 1 000  $\mu\text{g/g}$  的柴油中 DBT 转化率超过 90%。

除了优化反应体系,研究者也开发了其他一些强化反应过程的措施。Gonzalez 等<sup>[16]</sup>采用活性炭作为反应强化剂,研究了超声波强化航空煤油与柴

油的氧化脱硫。发现随碳用量占处理油品量的 0% 提高至 2%,硫化物的 ODS 性能几乎呈线性地急剧提高。活性炭的孔体积与表面酸碱性对硫化物的 ODS 过程都有影响。

## 2.3 相间传质传热

由于催化氧化体系中通常存在油相与含催化剂水相,因而相间传递速率有时控制了总脱硫反应速率。因而,如前所述除超声波可强化传质速率外,为了强化催化剂水相与反应物油相间传质,可加入表面活性剂(或称相传递试剂),如四辛基溴化铵。Shayegan 等<sup>[12]</sup>开发了具有经济性,且无污染的相传递试剂异丁醇。在最佳条件下,超声波辐照 17 min,反应温度 62℃,催化剂  $H_2O_2$  用量 180.3 mmol,萃取剂甲醇,使含硫 9 500 mg/kg 的汽油脱硫率达 90%。

Gaudino 等<sup>[25]</sup>通过改变超声波反应器结构为流动式和循环式,比传统间歇式超声波反应器具有更高效果、灵活性及低能耗。当采用过氧化氢、乙酸,流速 60~800 mL/min 时,使柴油中含硫化合物质量分数降至  $5 \times 10^{-6}$  以下。

Wan 等<sup>[26]</sup>采用过氧化氢为氧化剂,磷酸和相传递试剂,于 50~80℃ 下,氧化柴油中二苯噻吩和苯噻吩。表明采用  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  作为催化剂加速了反应速率。当温度从 50℃ 提高到 80℃,得到最高转化率 >99%。

Hosseini 等<sup>[27]</sup>考察了原料为含硫质量分数 5.2% 的原油萃取过程中不同酸(包括乙酸、甲酸和丙酸)对脱硫效果的影响,发现经超声波强化氧化原油脱硫后,甲酸与乙酸的脱硫率均达 93% 以上,而丙酸才 66.2%。

目前,除少量关于汽油<sup>[12]</sup>、航空煤油<sup>[16]</sup>、原油<sup>[27]</sup>和船舶用油<sup>[18]</sup>的超声波氧化脱硫报道外,研究对象大多集中于柴油。因而,超声波强化燃料油脱硫技术将具有极其广阔的发展应用空间。

## 3 展望

在油品低硫化技术中,超声波强化氧化燃料油脱硫技术已取得显著进展,但还应进一步深入研究该技术的强化机理,通过建立有效模型实现针对对象的效果预测及优化工艺设计,为促进该技术的长足发展奠定基础。

除超声波强化技术外,也可尝试微波或超声波-微波联合强化脱硫技术。另外,在已开发出的众多脱硫技术中,也可考察将多种技术集成(催化剂选择、反应器设计、过程形式)联合应用形成新型

有效,甚至零硫排放的脱硫工艺。

### 参考文献

- [1] Babich I V, Mouljin J A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review[J]. *Fuel*, 2003, 82(6): 607–631.
- [2] Lam V, Li G, Song C, *et al.* A review of electrochemical desulfurization technologies for fossil fuels[J]. *Fuel Processing Technology*, 2012, 98: 30–38.
- [3] Aitania A M, Ali M F, Al-Ali H H. A review of non-conventional methods for the desulfurization of residual fuel oil[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2000, 18(5/6): 537–553.
- [4] Feng M. Review on recent patents in sulfur removal from liquid fuels by oxidative desulfurization (ods) process[J]. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 2010, 3(1): 30–37.
- [5] Shang H, Zhang H, Du W, *et al.* Development of microwave assisted oxidative desulfurization of petroleum oils: A review[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, 19(5): 1426–1432.
- [6] Otsuki S, Nonaka T, Takashima N, *et al.* Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction[J]. *Energy Fuels*, 2000, 14(6): 1234–1239.
- [7] Mjalli F S, Ahmed O U, Al-Wahaibi T, *et al.* Deep oxidative desulfurization of liquid fuels[J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2014, 30(4): 337–378.
- [8] Lorencon E, Alves D C B, Krambrock K, *et al.* Oxidative desulfurization of dibenzothiophene over titanate nanotubes[J]. *Fuel*, 2014, 132: 53–61.
- [9] Mure T, Craig F, Zbigniew R. Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and formic acid/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems[J]. *Applied Catalysis A*, 2001, 219(1/2): 267–280.
- [10] Otsuki S, Nonaka T, Takashima N. Oxidation and solvent extraction[J]. *Energy Fuels*, 2000, 14(6): 1232–1239.
- [11] 李英, 赵德智, 袁秋菊. 超声波在石油化工中的应用及研究进展[J]. *石油化工*, 2005, 34(2): 176–180.
- [12] Shayegan Z, Razzaghi M, Niaei A, *et al.* Sulfur removal of gas oil using ultrasound-assisted catalytic oxidative process and study of its optimum conditions[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2013, 30(9): 1751–1759.
- [13] 孙明珠, 赵德智, 孙微微. 超声波在柴油氧化脱硫中的应用[J]. *精细石油化工进展*, 2008, 12(1): 42–44.
- [14] Bolla M K, Choudhury H A, Moholkar V S. Mechanistic features of ultrasound-assisted oxidative desulfurization of liquid fuels[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(29): 9705–9712.
- [15] Chen T C, Shen Y H, Lee W J, *et al.* Optimization of thiophene removal by an ultrasound-assisted oxidative desulfurization process[J]. *Environmental Engineering Science*, 2012, 29(7): 623–629.
- [16] Gonzalez L A, Kracke P, Green W H, *et al.* Oxidative desulfurization of middle-distillate fuels using activated carbon and power ultrasound[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(8): 5164–5176.
- [17] Liu L Y, Wen J J, Yang Y, *et al.* Ultrasound field distribution and ultrasonic oxidation desulfurization efficiency[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2013, 20(2): 696–702.
- [18] Tang Q, Lin S, Cheng Y, *et al.* Ultrasound-assisted oxidative desulfurization of bunker-coil using tert-butyl hydroperoxide[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2013, 20(5): 1168–1175.
- [19] Akbari A, Omidkhan M, Darian J T. Investigation of process variables and intensification effects of ultrasound applied in oxidative desulfurization of model diesel over MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014, 21(2): 692–705.
- [20] Mei H, Mei B W, Yen T. A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization[J]. *Fuel*, 2003, 82(4): 405–414.
- [21] 韩雪松, 赵德智, 刘文豹, 等. 功率超声作用下柴油的深度氧化脱硫[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2005, 25(4): 23–25.
- [22] Carnaroglio D, Gaudino E C, Mantegna S, *et al.* Ultrasound-assisted oxidative desulfurization/denitrification of liquid fuels with solid oxidants[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(3): 1854–1859.
- [23] Sun M Z, Zhang B, Wu Y, *et al.* The effect of ultrasound on oxidation desulfurization of diesel[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2014, 470: 150–153.
- [24] Sun M Z, Zhang B, Wu Y H, *et al.* Deep oxidative desulfurization of fcc diesel fuel with ultrasound[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2012, 30(23): 2471–2477.
- [25] Gaudino E C, Carnaroglio D, Boffa L, *et al.* Efficient H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>COOH oxidative desulfurization/denitrification of liquid fuels in sonochemical flow-reactors[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014, 21(1): 283–288.
- [26] Wan MW, Biel L C C, Lu M C, *et al.* Ultrasound-assisted oxidative desulfurization (UAOD) using phosphotungstic acid: Effect of process parameters on sulfur removal[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2012, 47(1/2/3): 96–104.
- [27] Hosseini H, Hamidi A. Sulfur removal of crude oil by ultrasound-assisted oxidative method[C]. *International Conference on Biological, Civil and Environmental Engineering (BCEE-2014) March 17–18, 2014 Dubai (UAE)*. ■