

烟曲霉脱除油品中有机硫的实验研究

沈齐英^{1,2}, 赵锁奇¹, 李进平²

(1. 中国石油大学重质油加工国家重点实验室, 北京 102249; 2. 北京石油化工学院化工系, 北京 102617)

摘要: 用能脱除 DBT 的烟曲霉经再驯化后同时代谢多种复杂有机硫化物, 尤其是 4,6-二甲基二苯并噻吩。烟曲霉对低含硫量的油品脱硫效果显著, 48 h 脱硫率 98% 以上; 对 0# 柴油的循环脱硫效果显著, 96 h 脱硫率 90.43%。脱硫烟曲霉环境耐受能力强, 可直接应用于脱除石油及其产品中的有机硫。

关键词: 烟曲霉; 硫化物; 油品

中图分类号: TQ920

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)02-0042-04

Experimental study on *Aspergillus fumigatus* Fresen. in the removal of organic sulfur from oils

SHEN Qi-ying^{1,2}, ZHAO Suo-qi¹, LI Jin-ping²

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. Department of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petro-chemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: *Aspergillus fumigatus* Fresen. is used in oil desulfurization after the domestication. It can simultaneously metabolize with many complicated organic sulfur compounds, especially with 4,6-dimethyl dibenzothiophene. It has a significant influence on low-sulfur content petroleum products, with which 48 hours' desulfurization rate can be more than 98%, and 96 hours' desulfurization rate for 0# diesel oil can be 90.43%. *Aspergillus fumigatus* Fresen. has strong environmental tolerance, and can be used directly in the desulfurization of untreated petroleum products.

Key words: *Aspergillus fumigatus* Fresen; sulfur compound; oil product

目前油品的工业脱硫普遍使用的脱硫方法是加氢脱硫, 但最终仍有相当部分的二苯并噻吩 (DBT) 及其烷基衍生物尤其是 4,6-二甲基二苯并噻吩 (4,6-DMDBT) 存在于油品中。柴油馏分中的含硫化合物可以分为 2 类: 一类是脂肪族硫化物, 如硫醇、硫化物、二硫化物等; 另一类是沸点较高、分子质量较大的噻吩类硫化物, 如噻吩、苯并噻吩 (BT)、DBT 以及 BT 与 DBT 的烷基化衍生物 (Cx-DBT), 其中噻吩类占到柴油总硫含量的 80% 以上, BT 和 DBT 等又占噻吩类的 70% 以上。当加氢脱硫的硫质量分数降到 100 $\mu\text{g/g}$ 以下, 柴油中硫化物主要以 DBT 及其衍生物形式存在, 难以实现柴油的深度脱硫。生物脱硫主要是利用某些特殊菌种对燃料油中含硫化合物有转化、降解作用, 使存在于油品中的含硫化合物转化、分解为不含硫物质, 或参与细胞的生物合成。迄今为止已分离出的脱硫菌种均为遗传稳定性较差、易变异的原核微生物 (细菌), 且多数以 DBT 为模型化合物来进行脱硫过程研究, 普遍对 DBT 的

脱除效果较好, 但对油品含有的其他有机硫化物, 包括 DBT 衍生物 (DBTs)、BT 及其 BTs、硫醚类等效果一般。其中丝状真菌较原核微生物细胞遗传稳定, 方便使用和保存, 同时其菌丝体有利于生产过程的分离处理^[1-4]。笔者使用自主驯化, 分离、筛选获得的脱硫烟曲霉, 经过再驯化后该烟曲霉能同时脱除多种复杂有机硫化物和直接应用于油品脱硫。

1 实验部分

1.1 主要实验材料

脱硫烟曲霉来源于天津大港油田被原油污染的土壤中, 分别使用单一模型化合物 DBT 和混合模型化合物 (BT、DBT、4,6-DMDBT 和 PS), 经过增加环境选择压力方式驯化获得, 可有效脱除 DBT。该菌种经中国科学院微生物研究所鉴定为: *Aspergillus fumigatus* Fresen. 烟曲霉, 丝状生长、产生大量分生孢子, 于 2006 年 11 月 1 日保藏在“中国微生物菌种保藏

收稿日期: 2008-11-08

基金项目: 北京市教育委员会科技发展计划项目资助 (KM200610017001)

作者简介: 沈齐英 (1963-), 女, 硕士, 副教授, 主要从事生物化工研究, 010-81292387, shenqiyang@bipt.edu.cn。

管理委员会普通微生物保藏中心”,保藏号为 CGM-CC NO. 1855。该菌株已申请发明专利(申请号 200710003499.1)。

原油来源于天津大港油田;200~350℃催化裂化(FCC)柴油、>350℃ FCC 柴油、>350℃焦化馏分油、>350℃FCC 柴油加氢生成油、渣油加氢生成油、加氢精制柴油和常减压汽油来源于北京燕山石化公司炼油厂;93#汽油、0#柴油为市售。

烟曲霉间歇发酵脱硫实验使用韩国 Biotron LiFlusGX 5 L 发酵系统。烟曲霉对 0# 柴油的循环发酵脱硫实验使用自行设计(见图 1),天津大学加工气升式反应器。BT、DBT、4,6-DMDBT 和苯硫醚(PS)含量的确定使用北京彩陆科学仪器有限公司的 CL3010 高效毛细管电泳液相色谱一体机;油品中总硫含量的确定使用微库仑滴定仪^[5]。

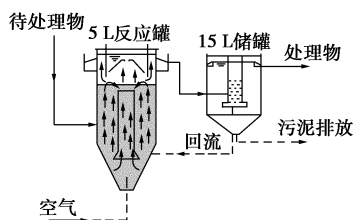


图 1 气升式反应器示意图

BT、DBT、4,6-DMDBT、PS、青霉素、链霉素, ACROS 公司;溶剂正十六烷,德国 HALTERMANN 公司。主要培养液^[6]有:①基本无机盐培养液(g/L):葡萄糖 2.0 g、KH₂PO₄ 0.5、K₂HPO₄ 0.5、MgCl₂ 0.2、CaCl₂ 0.1、NaCl 0.2、NH₄NO₃ 1.0、FeCl₂ 痕量;②种子培养液:葡萄糖 20.0 g、MgCl₂ 1.5 g、KH₂PO₄ 3.0 g、青

霉素 4 × 10⁵ U, 20% 马铃薯浸汁 1 000 mL;③菌悬液溶剂:葡萄糖 20.0 g、MgCl₂ 1.5 g、KH₂PO₄ 3.0 g、青霉素 4 × 10⁵ U, 去离子水 1 000 mL。

1.2 实验方法

1.2.1 烟曲霉的再驯化

将斜面保存烟曲霉接种于 80 mL 基本无机盐培养基中,并与 20 mL 含 BT 500 μg/mL、DBT 500 μg/mL、4,6-DMDBT 500 μg/mL 和 PS 500 μg/mL 的 >350℃ FCC 柴油混合,将混合液置于恒温振荡器中,在 120 r/min、25℃ 条件下,振荡培养 48 h 后;取振荡培养后水相液体 10 mL,重新接种于 70 mL 基本无机盐培养基和 20 mL >350℃ FCC 柴油混合液中,在 120 r/min、25℃ 条件下,振荡培养 48 h;如此重复 10 个周期的再次驯化。再次驯化结束,以无菌操作在含 400 U/mL 青霉素、2 mg/mL 链霉素的琼脂平板上划线分离后,4℃ 冰箱斜面保存。

1.2.2 烟曲霉种子液的制备

种子液制备:将斜面保存经再驯化的烟曲霉,32℃、130 r/min 富集培养一级种子,烟曲霉进入对数生长期后,40% 接种量进行 32℃、130 r/min 二级种子培养 24 h 后,15℃、6 000 r/min 离心 5 min 分离收集菌体。菌体经菌悬液溶剂 3 次洗涤后,制备 0.5 g/mL 的菌悬液,即为种子液。

1.2.3 烟曲霉对多种复杂硫化化合物的脱除实验

发酵罐容积 5 L,装液系数 0.75,发酵罐内装液 3.6 L,油水体积比为 1:5,生物接种量(种子液)占水相的 20%,即油相含 BT、DBT、4,6-DMDBT 和 PS 均为 500 μg/mL 的正十六烷溶液 600 mL,水相为基本

(上接第 41 页)

有机硅氧烷的均聚物将溶解于正己烷中,即从图 4 (b)可以观察到聚硅氧烷的特征峰,说明聚二甲基硅氧烷与 PVAc 发生接枝反应。

3 结语

采用种子乳液法制备了聚二甲基硅氧烷改性的聚醋酸乙烯酯乳液。乳液中乳胶粒子的粒径分布均匀;乳液的机械稳定性、冻融稳定性和稀释稳定性改性后均被提高;随着 PDMS 含量的提高,乳液的聚合稳定性和储存稳定性受到较小的影响。乳液的耐水性有较为明显的改善,吸水率可以低于 4%。FT-IR 确定聚二甲基硅氧烷和聚醋酸乙烯酯发生接枝反应。

参考文献

- [1] Zhang D M, Jiang X Q, Yang C Z. Preparation of polydimethylsiloxane nanolatexes by emulsion polymerization in a water-aminoethanol system [J]. J Appl Polym Sci, 2005, 98(1): 347 - 352.
- [2] 蔡劲军,林黎星,范淦达.单罐装聚醋酸乙烯酯乳液及制备方法:中国,1500818A[P].2004-06-02.
- [3] 孔垂华,苏蒙,胡飞.含有机硅氧烷基团的醋酸乙烯/乙烯共聚物乳液的制备:中国,1321716A[P].2001-11-14.
- [4] Kong X Z. Core-shell latex particles consisting of polysiloxane-poly(styrene-methyl methacrylate-acrylic acid): Preparation and pore generation [J]. J Appl Polym Sci, 1999, 73(11): 2235 - 2245.
- [5] 张心亚,孙志娟,黄洪,等.有机硅氧烷改性丙烯酸酯乳液的聚合稳定性分析[J].涂料工业,2005,35(5):16-21.
- [6] 余樟清,李伯耿,陈焕钦,等.聚合物乳液的稳定性[J].涂料工业,1998,11:41-44.
- [7] J A 迪安.分析化学手册[M].常文保,译.北京:科学出版社,2003. ■

无机盐培养液 2 400 mL 和种子液 600 mL。搅拌速度 300 r/min, 通气量 9.5 cm³/min, 37℃; pH 恒定 6.5; 进行 96 h 的间歇发酵脱硫实验, 并平行 5 批实验, 生物统计学处理数据。发酵脱硫过程中每 12 h 取油相测定各硫化化合物的量。通过观察 BT、DBT、4, 6-DMDBT 和 PS 量的变化, 可知烟曲霉对多种硫化化合物的脱除能力。

1.2.4 烟曲霉对油品的间歇发酵脱硫实验

发酵罐容积 5 L, 装液系数 0.75, 发酵罐内装液 3.6 L, 油水体积比为 1:5, 生物接种量(种子液)占水相的 20%, 即油相分别为不同油品各 600 mL, 水相无机盐培养液 2 400 mL 和种子液 600 mL。搅拌速度 300 r/min, 通气量 9.5 cm³/min, 37℃; pH 恒定 6.5; 96 h 的间歇发酵脱硫实验。发酵脱硫过程中每 24 h 取油相测定总硫含量, 观察烟曲霉对油品的直接脱硫能力。

1.2.5 烟曲霉对 0# 柴油的循环发酵脱硫实验

使用自行设计, 天津大学加工气升式反应器进行烟曲霉对 0# 柴油的循环发酵脱硫实验。

反应罐容积 5 L, 装液系数 0.6, 反应罐内装液 3.0 L, 油水体积比为 1:5, 生物接种量(种子液)占水相的 20%, 即油相为 0# 柴油 500 mL, 水相基本无机盐培养液 2 000 mL 和种子液 500 mL。利用空气压缩机向反应器内压缩空气, 气体输送量为 1.25 m³/min, 使反应罐内容物处于流化状态, 25℃, 自然 pH; 通气脱硫反应 24 h 后, 以 2 mL/min 流速, 按照油品、基本无机盐培养液、种子液体积比 1:4:1 的比例, 持续流加油品、基本无机盐培养液和种子液 24 h, 收集分离储罐内的油相, 测定储罐内油相中总硫含量。之后的 48 h 内继续通气反应, 以 1 mL/min 流速, 按照储罐内油品、基本无机盐培养液、种子液体积比 1:4:1 的比例, 持续流加储罐内油品、基本无机盐培养液和种子液, 每 24 h 后测定储罐内油相中总硫含量。循环脱硫的总反应时间是 96 h^[7-8]。

2 实验结果与讨论

2.1 烟曲霉对多种有机硫化化合物的脱除结果

烟曲霉对多种有机硫化化合物的脱除结果见表 1。可看出烟曲霉可同时脱除 BT、DBT、4, 6-DMDBT 和 PS 中的硫化化合物, 说明烟曲霉对多种复杂有机硫化化合物具有较宽的选择性。至今已有许多原核微生物, 主要为红球菌等微生物被发现具有专一性针对 DBT 脱硫功能, 涉及到可同时代谢 BT、DBT、4, 6-DMDBT 和 PS 的菌株鲜见报道, 可能烟曲霉所

含脱硫酶与报道较多的红球菌属不同, 有待进一步深入研究。本实验获得的能同时脱除多种复杂有机硫化化合物, 尤其是烷基化 DBT 的脱硫烟曲霉, 对生物脱硫大规模的工业化应用提供了可利用的优势菌种, 为进一步的生物脱硫机理的研究提供了良好的生物材料, 有一定的理论及实际意义^[9]。

表 1 烟曲霉对多种有机硫化化合物的脱除能力

时间/h	质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$				耗氧量/%
	BT	DBT	PS	4, 6-DMDBT	
0	500	500	500	500	0.4
12	478.3	411.0	466.6	488.0	80.5
24	440.9	333.8	435.8	461.6	72.6
36	410.0	291.1	398.0	432.4	53.8
48	348.4	285.7	324.6	386.7	28.5
60	298.6	259.8	266.3	376.7	21.2
72	272.7	226.5	240.0	343.2	20.7
84	271.4	223.3	242.3	344.0	21.3
96	263.9	221.5	241.9	338.9	20.8

2.2 烟曲霉对油品间歇发酵脱硫结果

烟曲霉对油品间歇发酵脱硫结果见表 2。烟曲霉间歇发酵对 FCC 加氢柴油、渣油加氢生成油、加氢精制柴油等低硫油品具有理想的脱硫效果。对高含硫的油品脱硫效果不显著, 这与高硫油品中含硫物质成分复杂、浓度较高, 对微生物有一定的毒性作用及高浓度底物对细胞生长的抑制作用等有关。油品的脱硫实验说明烟曲霉对油品的深度脱硫效果显著。

表 2 烟曲霉间歇发酵对各油品中硫的脱除程度

油品	不同脱硫时间油品中硫质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$				
	0 h	24 h	48 h	72 h	96 h
原油	7015.9	6984.5	6912.7	6888.7	6885.1
> 350℃ 焦化馏分油	7582.9	7582.0	7580.1	7581.9	7583.0
200 ~ 350℃ FCC 柴油	2688.7	2632.9	2582.9	2513.4	2501.7
> 350℃ FCC 柴油	3632.9	3628.3	3620.9	3600.3	3580.5
> 350℃ FCC 柴油加氢生成油	780.0	761.8	701.8	688.9	680.6
渣油加氢生成油	113.4	81.2	3.6	0	0
加氢精制柴油	84.2	0	0	0	0
常减压汽油	91.8	78.0	61.6	40.2	36.7
93# 汽油	601.1	582.9	547.6	478.9	470.9
0# 柴油	569.6	488.9	321.2	216.0	124.5

2.3 烟曲霉对 0# 柴油循环发酵脱硫结果

烟曲霉对 0# 柴油的循环发酵脱硫结果见表 3。烟曲霉对 0# 柴油的循环脱硫效果非常理想, 72 h 时 0# 柴油中的硫质量浓度为 83.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 96 h 0# 柴油

中的硫含量为 54.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 脱硫率高达 90.43%, 进一步说明烟曲霉对油品的深度脱硫效果显著, 循环脱硫好于间歇脱硫。

表 3 脱硫真菌循环发酵对 0# 柴油中硫的脱除程度

时间/h	0	24	48	72	96
0# 柴油硫质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	569.6	487.6	221.2	83.0	54.5

含硫原油中的绝大部分含硫化合物都将进入二次加工中, 炼油过程的硫转化规律主要受原油中含硫化合物的类型、原料转化深度和催化剂性能的影响。与直馏油品相比, 二次加工油品中噻吩类含硫化合物比例通常较高, 尤其是加氢精制后的油品, 使实现产品低硫化的难度越来越大。如果对高硫浓度的油品先采用加氢或其他方法脱除大部分硫, 然后配合脱硫菌种深度发酵脱除残余硫, 一定能取得良好的油品脱硫效果。同时, 本实验中使用的油品未作任何处理, 其所含的硫化物成分复杂, 说明烟曲霉可以直接应用于油品的生物脱硫, 有一定的实际应用价值^[10]。

近年来生物脱硫的研究取得了大量成果, 但是研究脱硫菌株代谢含硫杂环分子的过程还远远没有结束, 应用于工业生产还有一定困难。近年来随着生物酶化学、遗传学和生物工程等学科的发展, 生物催化脱硫技术已经取得了一些重要的研究成果。尤其是美国能源生物系统公司在生物脱硫技术的各方面都已经具备了工业化的条件, 其应用的前景已经十分明朗。相信随着科技的进步, 生物脱硫必将克服现有的障碍走向产业化^[11-12]。

参考文献

- [1] De Fatima W M J, Setti L, Lanzarini G, et al. Dibenzothiophene biodegradation by a pseudomonas sp. in poorly degradable organic solvents[J]. Process Biochemistry, 1996, 31(7): 711 - 717.
- [2] 李春义, 赵博艺. FCC 汽油中硫分布和催化脱硫研究[J]. 石油大学学报: 自然科学版, 2001, 25(6): 78 - 80.
- [3] Kayser K J, Cleveland L, Park H-S. Isolation and characterization of a moderate thermophile, *Mycobacterium phlei* GTIS10, capable of dibenzothiophene desulfurization[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2002, 59: 737 - 745.
- [4] 于丽, 李本高, 肖宝清, 等. 微生物方法脱除柴油中有机硫的初步研究[J]. 石油学报: 石油加工, 2003, 19(3): 38 - 42.
- [5] 夏立娅. 仪器分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006: 251 - 275.
- [6] 钱存柔, 黄仪秀. 微生物学实验教程[M]. 北京: 北京大学出版社, 1999: 205 - 223.
- [7] 史德青, 赵金生, 杨金荣, 等. 施氏假单胞菌对二苯并噻吩的降解[J]. 中国环境科学, 2004, 24(6): 730 - 733.
- [8] 马挺, 王仁静, 刘健, 等. 柴油循环生物脱硫的实验研究[J]. 炼油技术与工程, 2004, 34(1): 52 - 54.
- [9] Furuya T, Ishii Y, Noda K, et al. Thermophilic biodesulfurization of hydrodesulfurized light gas oil by *Mycobacterium phlei* WU - F1[J]. FEMS Microbiology Letters, 2003, 221: 137 - 142.
- [10] 赵锁奇. 渣油中硫化物类型分布与化学转化性能[J]. 石油学报: 石油加工, 2002, 18(1): 18 - 23.
- [11] Gupta N, Roychoudhury P K, Deb J K. Biotechnology of desulfurization of diesel: Prospect and challenges[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2005, 66: 356 - 366.
- [12] Tanaka Y, Yoshikawa O, Maruhashi K, et al. The cbs mutant strain of *Rhodococcus erythropolis* KA2-5-1 expresses high levels of Dsz enzymes in the presence of sulfate[J]. Arch Microbiol, 2002, 178: 351 - 357.

FOUNDATION™现场总线应用与工程技术研讨会在广州吸引众多用户参加

现场总线基金会中国市场委员会于 2008 年 11 月 13 日在广州华美达酒店成功举办了现场总线技术应用指导会议, 吸引了 200 多位来自不同过程工业的用户踊跃参加。会议的亮点在于邀请了国内领先的企业用户分享他们的成功应用经验, 内容囊括了采用基金会工厂自动化结构所获得的运行优势和经营收益。

首先由现场总线基金会中国市场委员会主席林永春致开幕词, 而后由美国恩艾仪器公司技术总监郭文哲介绍基金会现场总线技术的最新发展和动态。中国石油石化工程研究院解怀仁先生概括了基金会现场总线技术在国内各大石化行业的应用情况。霍尼韦尔技术经理卢焕青针对基金会现场总线工程应用指南进行了解悉。

云南三环化肥 DAP 项目的项目经理符开阳先生首先做了“基金会现场总线技术在云南三环化肥厂应用”的精彩报告。报告描述了基金会现场总线在大型控制系统中的应用, 充分体现了基金会现场总线技术是一种稳定、用户界面友好的过程自动化方案。

上海吴泾化工有限公司仪控主任张以民先生介绍了基金会现场总线技术在他们公司的成功应用。张以民先生在演讲中表示, 该技术的安装和使用都非常方便, 节省了控制系统机柜的空间和电缆。此外在现场的控制提高了控制系统的响应时间和精度, 资产管理系统则大大减少了调试时

间。在吴泾化工厂, 调试 115 台控制阀所用的时间与传统技术相比节省了 80%。

浙江玻璃集团项目主任高彩先生总结了基金会现场总线技术在长兴玻璃厂的应用情况, 并阐述了数字设备的维护要求。高彩先生说: “先进的资产管理工具实现了远程设备维护的功能, 大大提高了仪表技术人员的安全性。与此同时数字总线系统也减少了对物理层和安装的要求。”

中海油壳牌石化有限公司(惠州)的 DCS 高级工程师王胜利先生介绍了如何通过预测维护来提高工厂可靠性。报告阐述了基金会现场总线技术是如何应用于主机管理系统进行预测维护, 从而有效降低成本的。他还强调了培训、测试以及相关工具和设备对于成功实施现场总线项目的重要性。

上海赛科石化有限公司仪表主管叶迎民先生则与大家分享了全球最大的基金会现场总线项目之一的实施经过。他在报告中指出, 掌握一定的技能和知识对于成功实施一个基金会现场总线项目来说是非常重要的。作为最终用户, 还必需调整项目的一些实施程序, 以最大限度地发挥总线的优势。最后他总结道, 采用基金会现场总线技术和资产管理系统使仪表的可靠性提高了 99.8%, 同时降低了故障率。(马)