

轻烃和溶剂油脱硫技术进展

翁端¹, 万杰¹, 张志军², 冉锐¹, 丛抒晨¹

1. 清华大学材料学院, 先进材料教育部重点实验室, 北京 100084
2. 中国石油大庆油田化工有限公司技术开发研究院, 大庆 163453

摘要 硫化物在石化产品中普遍存在, 对于石化产品工艺、性能, 操作人员安全和环境保护影响较大。含硫量的控制及硫化物的脱除技术, 既是目前炼油及化工工艺过程中的研究热点, 也是石化产品环保研究中的重要内容。本文综述以轻烃和溶剂油为代表的两类石化产品的脱硫技术进展, 简述轻烃和溶剂油中主要的硫化物分布情况, 回顾含硫量控制的相关标准, 总结目前常用的脱硫技术, 展望新型脱硫技术的进展和动向。

关键词 轻烃; 溶剂油; 脱硫

中图分类号 TE65

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.09.006

Progress in the Desulfurization Technology of Light Hydrocarbon and Solvent Oil

WENG Duan¹, WAN Jie¹, ZHANG Zhijun², RAN Rui¹, CONG Shuchen¹

1. Key Laboratory of Advanced Materials of Ministry of Education; School of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China
2. Institute of Technology Development and Research, Daqing Oilfield Chemical Co., Ltd., PetroChina, Daqing 163453, China

Abstract Sulfides exist widely in petrochemicals and have considerable influences on the processing parameters and the product quality of petrochemicals. Sulfides also affect the safety of the operating personnel and the environment. The controls of the sulfide content and the desulfurization technologies are currently the research focus in both petroleum industry and related environmental protection fields. This paper reviews the progress in the desulfurization technology of the light hydrocarbon and the solvent oil. The major forms of the sulfides in the light hydrocarbon and the solvent oil are discussed, together with the related control measures of the sulfide content. The commonly used desulfurization technology is reviewed. Progress and developing trends of the novel desulfurization technology are commented.

Keywords light hydrocarbon; solvent oil; desulfurization

硫化物是石油及其产品中普遍存在的重要非烃类化合物, 含硫量的高低不仅直接影响石化产品的性能质量, 也会影响到具体的工艺技术路线、设备选材及寿命, 甚至会带来潜在的生产安全及人体健康威胁。近年来, 随着中国经济的快速发展, 对能源的需求日益旺盛, 炼油生产能力不断提高, 低价位的高硫原油进口量也在不断增加; 与此同时, 中国的一些大型油田先后进入后开采阶段, 采出油质变重、变黏, 高硫原油产量增加。总体上中国炼油工业的原料含硫量普遍增加; 另一方面, 随着催化裂化及重油加工技术的发展, 原油加工深度不断提高, 致使馏分中总硫和有机硫含量普遍增

大, 影响后续工艺和产品质量^[1-4]。从生态环境与人体健康的角度来看, 人们对环保与健康的重视和强调程度不断提高, 相应环保法规不断颁布和完善, 对石油产品的质量及其在使用过程中排放标准提出了严格的控制要求。因此, 有关石化产品含硫量的控制及硫化物的脱除技术, 既是目前炼油及化工工艺过程中重要的研究热点, 也是石化产品环保研究中的重要关注内容。

油田轻质烃, 简称轻烃, 是石油采出后从原油稳定和伴生气处理装置中回收得到的特殊副产品。其主要成分是C₃~C₆的烷烃, 组成和含量因油田和回收工艺的不同而有所不

收稿日期: 2013-12-12; 修回日期: 2014-01-17

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(51202116)

作者简介: 翁端, 教授, 研究方向为环境材料及工业生态学, 电子邮箱: duanwend@tsinghua.edu.cn

引用格式: 翁端, 万杰, 张志军, 等. 轻烃和溶剂油脱硫技术进展[J]. 科技导报, 2014, 32(9): 41-49.

同。轻烃在常温、常压下为无色透明液体,易挥发,密度约为 $0.55\sim 0.70\text{ g/cm}^3$,属易燃易爆的危险化学品。由于轻烃中不含烯烃,化学性质较为稳定,因此适合精制生产单组分烷烃,其进一步加工处理方式主要有裂解、脱氢、氧化、卤代、异构化、芳构化等^[1]。轻烃在化工业中发挥着重要的作用,有广泛的用途,是乙烯、塑料等加工业不可缺少的原料。轻烃的含硫量控制及脱硫技术是炼化工艺的重要过程之一,对于保障分馏产品及下游深加工产品质量、减少环境污染、保护人类健康具有重要的意义。

溶剂油是指在化工生产中,对某些物质起溶解、稀释、洗涤和萃取作用的轻质油。作为重要的石油产品,溶剂油发展十分迅速,产品品质不断提高,在工业生产及日常生活中发挥重要的作用。溶剂油广泛应用于涂料和油漆生产、食用油加工、印刷油墨、皮革、农药、橡胶、化妆品生产、集成电路电子部件清洗等领域。溶剂油中的硫化物影响溶剂油的正常使用,严重污染环境并危害直接接触人员的健康^[2]。含硫量是溶剂油产品质量的关键控制指标之一,目前中国的溶剂油质量与国外尚存在较大的差距。近年来原油重质化、劣质化趋势日益显著、原油加工深度不断提高,溶剂油产品的脱硫更加困难。随着经济全球化的不断发展,中国溶剂油的质量标准也将进一步与国际标准接轨,开发溶剂油脱硫技术,生产含硫量低、环境友好的溶剂油是今后的发展方向。

1 轻烃和溶剂油中的硫化物分布情况

硫化物在轻烃中的存在形式较为简单,主要为硫化氢及一些小分子的硫醇、硫醚等,基本不含二硫化物和噻吩类硫化物^[3]。受沸点的限制,轻烃中的硫化物主要有5种,其名称及基本物化数据如表1所示。

表1 轻烃中的硫化物成分及其基本物化数据
Table 1 Compositions and basic physico-chemical properties of sulfides in lights hydrocarbon

硫化物	分子量	沸点/°C	相对密度 (空气为1)
硫化氢(H ₂ S)	34.08	-61.8	1.19
羰基硫(OCS)	60.07	-50.0	2.10
甲硫醇(CH ₃ S)	48.11	6.0	1.66
乙硫醇(C ₂ H ₆ S)	62.14	36.2	2.14
二甲硫醚(C ₂ H ₆ S)	62.14	38.1	2.14

1) 硫化氢。硫化氢是一种无色、剧毒、密度大于空气的气体,低浓度下有臭鸡蛋味,属弱酸性气体。硫化氢不稳定,具有较强的反应活性,与空气混合能形成爆炸性混合物,遇明火、高热易引起燃烧爆炸。硫化氢亦会对设备造成严重的腐蚀。此外,硫化氢具有生理毒性,对眼、呼吸系统及中枢神经具有较严重的影响,威胁人的生命安全。

2) 硫醇类化合物。轻烃中的硫醇类物质主要为甲硫醇和乙硫醇。硫醇具有弱酸性,有恶臭味,反应活性也相对较

强。在高于100°C时,对铜、镉等有色金属具有强烈腐蚀作用。硫醇也可与铁作用生成硫酸亚铁而造成设备腐蚀。低浓度的硫醇蒸汽可引起吸入者头痛、恶心,高浓度时会引起呕吐、腹泻、麻醉等作用,严重者可导致呼吸麻痹致死。

3) 硫醚类化合物。这类硫化物在轻烃中的含量很少,一般以二甲硫醚为主。硫醚类化合物的化学性质比较稳定,基本不会对设备造成腐蚀。但是在高温条件下,硫醚可分解生成硫醇和烯烃,更高的温度下也可分解产生硫化氢,从而造成设备腐蚀,并危害人体健康。

溶剂油中的主要硫化物除上述低分子量的硫醇、硫醚(分子中碳原子个数小于6)之外,还包括含量较高的高分子量硫醇、硫醚,以及噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩等有机硫化物^[4]。噻吩,全称为1-硫杂-2,4-环戊二烯,是一种含有杂原子的五元单环化合物。噻吩常温下为无色、有恶臭、能催泪的液体。噻吩是有机硫的主要形态之一,广泛存在于焦炉气、天然气、石油加工气和半水煤气中。噻吩具有引起兴奋和痉挛的作用,其蒸气会刺激呼吸道黏膜,对造血系统亦有毒性作用。由于噻吩稳定性高,热解温度在400°C以上,沸点又与苯接近,因此其脱除难度位于所有有机硫之首,部分文献甚至称之为非反应性硫^[5-6]。目前中国还未能很好地对含噻吩化合物进行提取、精制,浪费了有限的资源,并对环境造成严重污染。在很多以苯为溶剂的化学合成中,因有微量噻吩存在而严重影响产品质量,甚至报废。

2 轻烃和溶剂油的含硫量标准

2.1 轻烃的含硫量

目前中国涉及到轻烃含硫量的主要标准有:1) GB 9053—1998 稳定轻烃^[5],这一国家标准于1998年实施,规定了稳定轻烃的定义、技术要求、试验方法、检验规则、储运标志,适用于油气田稳定轻烃,并按蒸汽压范围将产品分为1号、2号两种牌号,其中1号产品作为石油化工原料,2号产品可作石油化工原料也可用作车用汽油调和原料。标准规定1号含硫量质量分数不得大于0.05%,2号含硫量不得大于0.10%。2) CJ/T 341—2010 混空轻烃燃气^[6],这一城镇建设行业标准于2011年实施,制定了轻烃原料及混空轻烃燃气的技术要求、试验方法、检验规则,适用于居民生活、商业、工业燃料。标准规定轻烃原料总含硫量不得大于340 mg/m³,混空轻烃燃气中硫化氢含量不得大于20 mg/m³。3) NY/T 652—2002 民用轻烃混合燃气工程技术规范^[7],这一农业行业标准于2003年实施,规定对于鼓泡制气的轻烃民用燃料,其总含硫量不得大于0.10%。4) DB 31/85—2008 车用轻烃燃料^[8],这一上海市地方标准规定车用轻烃燃料含硫量不得大于0.005%。此外,还有部分国家标准对于精细化工和食品加工的油田轻烃直接分馏产品,做出更为严格的规定。

国外关于轻烃含硫量的标准报道的较为少见。美国康菲石油公司(ConocoPhillips company)关于其稳定轻烃的产品安全说明中,规定其中硫化氢含量小于0.1%^[9]。另外文献[10]

曾报道用于气雾剂产品的稳定轻烃分馏产品的国际标准要求含硫量不大于 1 mg/m^3 。

2.2 溶剂油的含硫量

1980年实施的GB 1922—1980 溶剂油^[11],按98%馏出温度或干点将其划分为NY-70号香花溶剂油、NY-90号石油醚、NY-120号橡胶溶剂油、NY-190号洗涤溶剂油、NY-200号油漆溶剂油、NY-260号特种煤油型溶剂油,并对NY-70、NY-90及NY-120的含硫量做出规定,均不得高于0.05%,其余牌号含硫量无明确规定。2007年,GB 1922—2006 油漆溶剂油^[12]开始实施,将溶剂油按产品馏程分为5个牌号,删除原GB 1922—1980 溶剂油标准中70、90牌号,增加1号和4号产品牌号类型,但对这5个牌号的含硫量均未作明确规定。

目前在实际生产应用中,国内溶剂油以6号溶剂油、120号溶剂油、200号溶剂油为主流品种。对于6号溶剂油,1997年实施的GB 16629—1996国家标准^[13]规定其含硫量不得大于0.012%,2009年进一步实施的GB 16629—2008标准规定其含硫量不大于0.0005%^[14]。对于120号溶剂油,1992年实施的石油化工业行业标准SH 0004—90^[15]规定其含硫量不得高于0.018%。200号溶剂油受石油化工业行业标准SH 0005—90^[16]约束(现被GB 1922—2006国家标准替代),但标准中并未对含硫量作明确规定。

除此以外,部分厂家还开发了低含硫量的D系列特种溶剂油,但整体市场份额较小。部分溶剂油初馏点、含硫量及用途如表2所示^[17]。

表2 部分国内生产溶剂油的初馏点、含硫量及主要用途

Table 2 Initial boiling points, sulfur content and applications of major domestic solvent oils

名称	初馏点/°C	含硫量*/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	用途
6号溶剂油	60	<120	植物油浸出工艺中作抽提溶剂或作化工溶剂
120号溶剂油	80	<180	橡胶工业中作溶剂油,也可用于其他场合
200号溶剂油	140	—	油漆工业制油漆的稀释剂
D30	125	<0.5	清洗剂、医药中间体、胶黏剂溶剂
D60	185	<0.5	无味油漆、工业清洗剂、胶黏剂溶剂
D90	210	<0.5	电火花加工油、气雾杀虫剂、玻璃胶溶剂
D130	277	<0.5	油墨溶剂、防锈油、金属脱脂、冲压油

注:*,为便于对比,此处仍采用GB 16629—1996标准。

目前中国生产溶剂油的主要原料有催化重整抽余油、油田稳定轻烃、直馏汽油。

根据原料不同,生产的溶剂油产品类型和其中的硫化物含量也存在较大差别(表3)^[18]。由于抽余油原料经过加氢精

制处理,所以6号及120号溶剂油产品的含硫量可以达到国家标准,而以油田稳定轻烃和直馏汽油为原料生产的溶剂油含硫量低于国家标准,需进行进一步脱硫精制才能得到合格产品。

表3 不同原料生产的溶剂油产品比例及含硫量

Table 3 Product mixture proportions and sulfur contents a of solvent oils from different raw materials

原料	抽余油		油田稳定轻烃		直馏汽油	
	产品比例/%	含硫量/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	产品比例/%	含硫量/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	产品比例/%	含硫量/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
6号	35	0.1~1.0	15~17	<100	10~15	40
120号	40	0.1~1.0	18~22	<100	15~20	30
200号	—	—	5~7	<100	35~40	150~200

国外的溶剂油生产商主要为大型国际石油公司,如埃克森-美孚公司(Exxon Mobil Corporation)、壳牌集团(Royal Dutch /Shell Group of Companies)等,其生产的溶剂油多以直馏汽油为原料,经加氢脱芳、脱硫后再通过精密分馏而得。

部分国外厂商生产的溶剂油初馏点、含硫量及用途如表4所示^[17,18]。可以看出,国外的溶剂油生产已向系列化、低硫化方向发展,产品种类齐全,含硫量很低,无毒、无味,与中国同类产品相比具有较大优势。

表4 部分国外生产溶剂油的初馏点、含硫量及主要用途

Table 4 Initial boiling points, sulfur content and applications of major foreign solvent oils

名称	初馏点/°C	含硫量/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	用途
Exxsol 80	34	<2	涂料、黏合剂、杀虫剂、衣服干洗油、矿物萃取剂、硅胶黏合剂、污水处理剂
Exxsol 正己烷	64	<2	
Exxsol D40	164	<2	
Exxsol D60	187	<2	
Exxsol D110	248	<2	
Norpar 12	189	<5	气雾杀虫剂、PVC增塑溶胶降黏剂
Norpar 14	241	<5	
SBP 60/95	67.5	<1	黏接剂、抽提溶剂、油墨、涂料、杀虫剂、清洗剂、密封剂等
SBP 80/95	86	<0.5	
SBP 94/100	94	<1	
SBP 140/165	143	<0.5	
SS TD	172	<1	涂料、油墨、工业和纺织品清洗剂、化妆品、杀虫剂、壁纸生产
SS TK	185	<0.1	
SS TM	210	<0.1	
SS BF	75	<1	

3 轻烃和溶剂油的主要脱硫技术

根据脱硫原理不同,脱硫技术分为化学法脱硫和物理法脱硫两大类。化学法利用脱硫剂与硫化物发生化学反应,使硫化物转化成易脱除的物质,再使用其他分离方法进行分离,从而达到脱除目的。物理法主要依靠一些物理特性,如吸附、溶解度不同等,使硫化物从其母液中分离出来以实现脱除。化学法主要包括氧化脱硫、加氢脱硫等,物理法主要包括吸附脱硫、萃取脱除、膜分离等^[19]。针对不同的原料,采取的方法也不尽相同。以下针对前述轻烃和溶剂油中的主要硫化物组分(硫化氢、羰基硫、硫醇、硫醚、噻吩等),分别介绍常用的脱硫技术和工艺。

3.1 轻烃的主要脱硫技术

3.1.1 硫化氢的脱除

脱除硫化氢的方法通常可以分为干法脱除和湿法脱除,干法脱除主要是采用吸附剂吸附脱除的方法,湿法脱除则包括选择吸收和液相氧化还原。

干法脱除的吸附剂主要有:1) 锌系、铁系、锰系的氧化物或水合物,如氧化锌脱硫剂 T302、KC-2、KT310、OTS-01,氧化铁(水合氧化铁)脱硫剂 CT8-4B 等。此类脱硫剂一般为非再生性,多用于低含硫原料的精脱^[20,21]。2) 活性炭及改性活性炭吸附剂^[22]:在氧存在条件下,活性炭表面的醌酚基能将 H₂S 催化氧化为单体硫,打破吸附平衡,使活性炭脱硫化氢能力提高数十倍。另外,可在活性炭表面添加催化活性物质,如碱金属盐(Na₂CO₃、K₂CO₃)、过渡金属氧化物(Fe₂O₃、CuO)、碘、溴等,低温催化氧化 H₂S,生成硫及硫酸盐等物质。此外,还可用 13X 型合成沸石分子筛、树脂等作为吸附剂。

湿法脱除以选择性吸收 H₂S 为主,其中以使用 N-甲基二乙醇胺(MDEA)的化学吸收法、使用多乙二醇二甲醚的物理

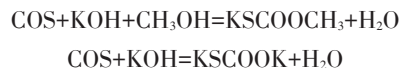
吸收法(Selexol 法)为代表^[23]。化学吸收法为保证吸收过程的选择性和有效性,要求溶液的酸气负荷不能过高,用其处理高硫化氢含量的原料时,经济性往往较差。Selexol 法则是利用溶剂对硫化氢的高溶解度进行选择脱除。由于硫醇、二硫化碳等有机硫化物在该溶剂中也有一定的溶解度,故有利于降低产品中的总硫含量。其主要的缺点是部分烃类(特别是分子量较大的烃)在此条件下同样存在一定的溶解度,会导致损失。为兼顾上述两种方法的优点,近年来还开发了物理-化学混合溶剂脱硫技术,如以 MDEA 和有机物理溶剂组合并配以少量水作为吸收液的 Selexfining 法、以 MDEA 取代传统溶液中二异丙醇胺(DIPA)的 New Sulfinol 法、空间位阻胺法、砜胺法等^[24,25]。

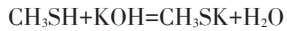
液相氧化还原工艺^[26]是在催化剂作用下,首先将 H₂S 氧化成亚硫化物,再还原为单质硫的方法。按氧化还原组分不同又可以分为砷基工艺、铁基工艺和砒基工艺,包括 Thylox 工艺、Streford 工艺、G V Sulfur 工艺、LO-CAT 工艺、ADA 和改良 ADA 工艺等。

3.1.2 羰基硫的脱除

羰基硫(COS)由于沸点与丙烷、丙烯相近,较难脱除。COS 可水解生成 H₂S 和 CO₂,在碱存的情况下可以加速水解反应,COS 还可溶于醇、醚类有机溶剂,与碱及有机胺发生反应,脱除 COS 的主要有以下方法。

1) 有机胺(碱)溶液法^[27]:使用二异丙醇胺水溶液的 Adip 法、使用二甘醇胺(DGA)水溶液的 Malaprop 法,均可将 COS 含量降至 2×10^{-6} 以下;采用 KOH-CH₃OH 也可部分脱除 COS、二硫化碳、甲硫醚,其反应为





此法可将COS含量为 400×10^{-6} 的原料一次降低至低于 1×10^{-6} ,但由于 H_2S 和 CO_2 的存在会消耗KOH,以至于此法不能同时脱除 H_2S 和COS,需要先将 H_2S 和 CO_2 尽可能脱除,因此此方法更适用于处理不含 H_2S 和 CO_2 ,且COS含量不高的原料,通常用于最终的精脱阶段。

2) 催化法^[28]:利用COS常温水解催化剂,将COS水解转化成 H_2S 而吸收脱除。常见的商业催化剂有T32-2-4、ZnO、ST801、T907、QTS-01等系列。还可以在氨和氧存在的情况下,利用活性炭或改性活性炭(2%~3%的钴、铜、镍、锌等的氧化物悬浮液浸渍过的活性炭)催化氧化脱除COS,生成单体硫和硫酸铵。

3.1.3 硫醇的脱除

脱除硫醇的方法主要有碱洗、催化氧化、物理吸附、加氢精制^[29]。碱洗和催化氧化主要适用于高含量硫醇的脱除,加氢精制不适用原料为还原性组分的体系。

碱洗可以有效地将低沸点硫醇从轻烃中分离,其有效性取决于硫醇的酸性,随着硫醇分子量增加,或者当硫醇从伯硫醇过渡到仲硫醇、叔硫醇时,其有效性逐步降低。碱液吸收还是一个可逆反应,随着硫醇在碱液中的聚积,反应趋于平衡。在碱液中加入助溶剂(单乙醇胺、二甲基亚砷、氯化烷基胺、氯化铵等)、助催化剂(吗啉、尿素、氯化铵、烷基氢氧化铵、羟基磺酸萘等)可以显著提高硫醇在其中的溶解度,提高脱除率。

液相催化氧化法的原理是在碱液吸收的基础上加入少量磺化酞菁钴或聚酞菁钴做催化剂,使硫醇先于氢氧化钠反应生成硫醇钠,用空气氧化硫醇钠使之转化成二硫化物和氢氧化钠,二硫化物不溶于碱液,可以进一步采用沉淀、过滤等方法分离脱除,再生后的催化剂碱液可循环使用。

梅洛克斯(Merox)固定床吸附工艺是UOP公司开发的脱硫醇技术,是目前发展较快的硫醇吸附-氧化脱除工艺,其流程简单、操作简便、经济有效。所采用的载体一般为粒状活性炭(GAC),催化剂为磺化酞菁钴或聚酞菁钴。聚酞菁钴和聚丁硫醇钴同时存在时,可以提高硫醇的氧化速度,使脱硫率达到了100%。在体系中加入季铵盐等活化剂的工艺为无碱活化脱臭工艺(AFSE)^[30],在硫醇氧化过程中活化剂不仅通过消耗和再生,加速硫醇氧化,还可以增加硫醇的溶解度,作为清洁剂,洗涤活性炭表面吸附的毒物,使催化剂床层维持高活性、长寿命。

近年来,利用分子筛吸附剂选择性脱除轻烃中硫醇,受到人们广泛关注。这些方法是利用分子筛的孔结构、孔径大小选择性地吸附含硫化合物。阳离子的大小及其在晶格中的位置决定了给定孔的有效面积,不同阳离子型的分子筛,在相同离子交换度和吸附条件下,吸附硫醇的能力有所不同。吸附脱除后,可利用氢气还原,或采用非吸附性吹扫气,如甲烷、氢气、氮气、二氧化碳等使被吸附的含硫化合物脱附

实现再生^[31]。

硫醇提净(Thiolex)技术是由美利肯公司(Merichem Company)开发的一种利用纤维-薄膜接触器提取轻烃中硫化氢、二氧化碳、硫醇的专利技术,可用于处理丙烷-丙烯、丁烷-丁烯、直馏汽油、其他轻烃液、轻烃气等。这种纤维-薄膜接触器由若干束小直径长纤维构成,碱液和轻烃流并流进入接触器时,碱液附着在纤维上,作为连续相流经纤维束的轻烃流与附着在纤维上的碱液直接接触,达到脱除硫化氢和硫醇的目的^[32]。

3.2 溶剂油的主要脱硫技术

3.2.1 硫醚的脱除

目前,硫醚的脱除方法主要有吸附法和配合脱除法两类,脱硫工艺的选择主要依据原料中含硫量及净化要求而定。对于含硫量较低或处理量较小的情况主要使用吸附法(活性氧化锌、氧化铝、氧化铁、活性炭吸附),对含硫量高、处理量大的情况,主要采用分子筛吸附法和配合脱除法。

吸附法脱除硫醚具有节能、产品纯度高、可回收、低温操作等优点^[33]。近年来新型吸附剂的出现以及对吸附剂改性技术的发展使这一方法的应用越来越广泛。用于硫醚脱除的主要吸附材料有:1) 粒状活性炭(GAC)。GAC是一类具有很大吸附量的多孔物质,具有优良的吸附能力和选择性吸附性能。在GAC中添加氯、溴之后,对二甲硫醚的去除率可达99%,吸附的二甲硫醚经回收后处理,纯度可达98%,具有良好的环境效益和经济效益^[34]。但GAC多为粉状或颗粒状,操作时容易带来沟流或沉降等问题。2) 纤维状活性炭(ACF)。ACF是一种具有高效吸附性能的新型碳材料,与GAC相比具有吸附容量大、吸附效率高、吸脱附速度快等优点,能有效克服操作中的沟流和沉降等问题。采用吸附性能优越的ACF毡为吸附剂,对经过冷冻和氧化吸收处理后的原料进行深度处理,吸附其中的二甲基二硫醚和二甲基硫醚,具有良好效果。3) 分子筛。分子筛吸附法具有无需碱洗、无污染、常温吸附等特点,但需在较高温度(260~290℃)条件下再生,增加再生过程的成本,资金投入量较大。

配合脱除法是利用电子给体与电子受体之间发生配合反应生成配合物,从而将硫醇与原料进行分离。硫醚带有孤对电子,是良好的电子给体,硫醚中的硫原子具有较强的亲核型,可作为亲核试剂与其他化合物反应。常见的配合剂多为一些金属化合物^[35],主要有:1) 汞盐,包括 Hg_2Cl_2 、 HgAc 、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 等,能与硫醚形成各种配合物。这些配合物在水中的溶解度与硫醚的分子结构有关,随着分子量增大溶解度减小。溶剂加热后,配合物结构被破坏,分解出硫化物。但由于汞是环境有害物质,应限制其推广应用。2) 过渡金属羰基化合物,这类化合物能与硫醚、二硫醚等硫化物作用。羰基铁的二硫醚脱除效率可以达到75%,硫醚的脱除效率可以达到65%。但是羰基化合物的价格昂贵,限制其工业化应用。3) 其他金属化合物,如 AgNO_3 、 AlCl_3 、 SnCl_4 等。刘淑蕃等^[36]将 $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{HCl}$ 加到含硫原料油中,经室温充分搅拌过滤,发现

$\text{CuSO}_4 \cdot x\text{HCl}$ 与各类硫化物生成不溶于烃类的褐色黏稠配合物,容易沉降分离,硫醚脱率可达80%以上,且该方法的操作简便、损耗少。用乙醇处理后,配合物被破坏,硫化物溶于乙醇,可以实现 $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{HCl}$ 回收。

3.2.2 噻吩的脱除

噻吩稳定性高,脱除难度大。传统的噻吩脱除方法为加氢转化脱硫,如Co-Mo加氢串联ZnO脱硫等,该方法原理是通过催化剂加氢转化作用,将噻吩加氢分解生成硫化氢(H_2S)和相应的烃类,生成的 H_2S 可进一步由氧化锌等脱硫剂脱除。这是一种可以同时脱除包括噻吩在内的各种有机硫的方法,但该过程需要330℃以上的高温热源,设备投资大,操作费用高,需要大量氢源,应用范围受到较大限制。

分子筛吸附脱除噻吩的主要原理是,利用分子筛对极性化合物及不饱和化合物具有的高选择性吸附性能,将噻吩从非极性混合物中分离出来,这是目前国内外普遍关注的方法。目前报道的用于噻吩吸附的分子筛体系主要有Ag-Y、Cu-Y、Ni-Y、Na-Y、H-USY、Na-ZSM-5等^[37-39],但具体的吸脱

附性能还有待进一步研究。

利用活性炭吸附等方法脱除噻吩的研究也有报道^[40],但至今尚无工业应用范例。曾建桥等^[41]以活性炭为载体,研制出一种新型常温噻吩脱硫机,其累积硫容为1.5%~2.0%(质量分数),可用氮气、空气、原料气进行再生;但在环境温度上升、空速波动时存在放硫现象,该脱硫剂累积硫容尚可,但一次硫容较低,尚有待改进。此外,新型的多核复合物吸附剂也在开发研究中。这类吸附剂在室温和非临氢条件下可以活化C—S键,脱除其中的硫,如Vicie等^[42]报道合成的有机金属复合物 $[(i\text{-Pr}_2\text{PCH}_2)_2\text{NiH}]_2$ 可激活二苯并噻吩(DBT)中的C—S键。采用多核复合物脱除噻吩型硫化物的研究亦已引起关注。

3.3 现有脱硫技术小结

综合上述分析,现有的脱硫工艺对轻烃和溶剂油中常见硫化物的脱除效果如表5所示。其中“√”表示该方法对此种硫化物具有较好的脱除作用,“—”表示脱除效果不显著或无明确报道。

表5 现有轻烃及溶剂油脱硫方法

Table 5 Summary of current desulfurization methods for light hydrocarbon and solvent oil

工艺	方法/材料	硫化物				
		H ₂ S	COS	硫醇	硫醚	噻吩
物理吸收	冷甲醇法	√	√	—	—	—
	碳酸丙烯酯法	√	√	—	—	—
	聚乙二醇二甲醚法	√	√	—	—	—
	N-甲基吡咯烷酮法	√	√	√	√	—
	环丁砜法	√	—	√	√	—
	磷酸三丁酯法	√	—	√	√	—
物理吸附	活性铝法	—	—	√	√	—
	铁锌锰法	√	—	—	—	—
	分子筛法	√	√	√	√	√
	活性炭法	√	√	√	√	√
	树脂	√	—	√	√	—
化学吸收	醇胺法	√	√	√	√	—
	热碱法	√	—	√	—	—
液相催化	常温水解法	—	√	—	—	—
	碱+催化剂法	√	√	√	—	—
配合脱除	金属化合物法	—	—	√	√	√

3.4 新型脱硫技术

随着整体原油质量劣化,环保法规日益严格,工业生产中对于脱硫技术的要求不断提高,国内外生产企业和相关研究单位也在进行新型脱硫技术的研发,部分新型脱硫技术已在进行工业化试验。

生物脱硫技术是利用生物作用,使C—S键断裂,提高氧化还原反应速率,得到馏分与含硫液相产物的混合物,再进行分离去除得到脱硫馏分的方法,是目前脱硫技术的新方向之一。生物脱硫反应有很高的选择性,技术灵活,可用于处

理多种原料,其操作在常温常压下进行,成本较低,废液排放较少,利于环保。美国能源生物系统公司(Energy Bio System Company, EBS)开发的生物催化脱硫技术,目前已建立日处理5桶柴油的中试装置,并将开发针对其他原料的生物脱硫技术^[43]。林军章等^[44]从土壤中分离纯化得到能高效降解二苯并噻吩的红球菌,在一定的发酵条件下对抚顺石油二厂重油催化裂化柴油和南油催化裂化柴油中硫的脱除率分别达到24.5%和31.19%。Ohshiro等^[45]从枯草芽孢杆菌WU-S2B的野生型及其重组菌株中分离纯化出具有脱DBT活性的酶。

氧化脱硫方面,日本石油能源中心(Japan Petroleum Energy Center, JPEC)^[46]研究出一种新型氧化脱硫工艺。采用一种特殊氧化剂,在缓和条件下使轻烃中的残余硫脱至 $1\ \mu\text{g/g}$ 以下,同时脱除原料中的多环芳烃和氮化物。孙刚等^[47]通过采用过氧化氢代替氧分子,加入不同类型、不同比例的金属盐,对硫醇、硫醚、噻吩进行氧化脱硫试验,发现 $\text{SnCl}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系能够显著提高硫醇、硫醚的氧化脱硫率,但这一体系对噻吩的脱除率还有待提高。李国梁^[48]研制出一种新型固定床液化石油气硫醇氧化催化剂QTM和一种新型的活性炭脱硫剂。催化剂以烘干拟薄水铝石和一种或几种金属混合物混制而成,采用浸渍活性组分后的活性炭作为活性炭脱硫剂。结果表明,催化剂的活性高且稳定性好,在试验条件下运行120 h内,甲硫醇的脱除率在98%以上;活性炭脱硫剂的硫容可达5.2%。曾丹林等^[49]采用共沉淀法制备出一种具有由微细粒子聚集体构成的致密结构的新型常温高效烃类脱硫剂。精脱硫剂活性组分为 MnO ,可防止镍微粒和氧化铁粒子的热烧结,使得细小的镍微粒均匀分散在氧化铁粒子表面。由于镍微粒与氧化铁相互作用,脱硫剂在常温下具有较高的脱硫活性,对 H_2S 、硫醇、 COS 等均有良好的脱除效果。

美国 SulphCo 公司开发出一种以过氧化氢为氧化剂,以超声波为动力的柴油脱硫法,将原料油与少量的氧化剂、催化剂的水溶液混合,当有超声波辐射时,在水溶液中形成 $200\ \mu\text{m}$ 的小气泡,发生破裂后,形成局部可达数千摄氏度的高温和 $1000\ \text{MPa}$ 的高压,与此同时还会生成受激活性氧和自由基,使含硫化物氧化,从而形成硫酸盐和砒,进一步分离脱除。该方法可将的产品含硫量从几千 $\mu\text{g/g}$ 降低到 $15\ \mu\text{g/g}$ ^[50]。景晓燕等^[51]研究了超声波条件下的催化氧化脱硫,在超声波条件下,以 H_2O_2 -甲酸体系为氧化催化体系, N,N -二甲基甲酰胺(DMF)为萃取剂,油剂体积比为1:2时,脱硫率可达88%。

荷兰阿克苏诺贝尔化学公司(Akzo Nobel Chemical)开发了一种新型的离子液体脱硫技术。该技术主要采用3种离子液体,即1-丁基-3-甲基咪唑四氟合硼酸盐($\text{EMIM}^+\text{BF}_4^-$),1-丁基-3-甲基咪唑六氟合磷酸盐($\text{BMIM}^+\text{PF}_6^-$),1-丁基-3-甲基咪唑四合硼酸盐($\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$),将这些液体和原料混合,吸收其中的含硫组分,然后与原料分离,含硫组分可在 110°C 左右用蒸馏法与离子液体分开,离子液体可以再循环使用。在实验中发现这种技术单程脱硫率为10%~30%。该技术比加氢处理方法更廉价,在室温、无氢气条件下就可以完成反应,同时可以脱除所有的芳烃和硫化物,包括加氢方法难以脱除的二甲基二苯并噻吩(DMDBT)。该公司又对三氯化铝离子液体进行试验,效果与前述离子液体效果相当,所需原料相比上述硼酸盐离子液体更具经济性^[52]。

4 结论

硫化物在轻烃和溶剂油等原料及相关产品中以多种形式广泛存在。中国的硫化物含量控制标准与国外相比还存

在一定差距。虽然目前工业生产中常用的脱硫技术可有效脱除绝大部分的硫化物,但仍存在一些问题,例如对于较为稳定的噻吩类有机硫化物,目前尚无高效的脱除方法。在原油含硫量整体偏高,环保法规日益严格的背景下,现有的脱硫技术将无法满足不同硫化物精密脱除、稳定有机硫高效脱除的技术目标和要求。因此,中国未来脱硫技术发展,需要完善优化现有脱硫技术的工艺参数,拓展应用条件,提高脱除效率和效果;也要积极探索研发包括生物脱硫、超声脱硫、离子液体脱硫等在内的新型脱硫技术,缩短国内外差距;还要深入研究脱硫机制,建立相应的反应过程和模型,为实际应用提供理论指导;最后要关注脱硫技术和材料的再生利用、使用寿命、环境效应等问题,实现经济绿色可持续发展。

参考文献(References)

- [1] 王志恒. 油田轻烃分馏与精制技术研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2010.
Wang Zhiheng. Research on distillation and purification technology of natural light hydrocarbon [D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2010.
- [2] 孙殿成, 张庆宇, 左铁. 溶剂油深度脱硫脱芳烃及其工业应用[J]. 炼油技术与工程, 2008, 38(4): 14-16.
Sun Diancheng, Zhang Qingyu, Zuo Tie. Deep desulfurization and dearomatization of solvent oil and commercial application[J]. Petroleum Refinery Engineering, 2008, 38(4): 14-16.
- [3] 李克宇. 轻烃中硫化物的定性及定量分析方法研究[D]. 北京: 石油化工科学研究院, 2000.
Li Keyu. Research of the qualitative and quantitative analysis of sulfides in light hydrocarbons [D]. Beijing: Research Institute of Petroleum Processing, 2000.
- [4] 杨永兴, 张玉良, 王璐, 等. Ni/ZnO 吸附剂上溶剂油的超深度吸附脱硫[J]. 石油化工, 2008, 37(3): 243-246.
Yang Yongxing, Zhang Yuliang, Wang Lu, et al. Ultra deep adsorptive desulfurization of solvent oils by Ni/ZnO adsorbent[J]. Petrochemical Technology, 2008, 37(3): 243-246.
- [5] 中华人民共和国国家技术监督局. GB 9053—1998 稳定轻烃[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
General Administration of Quality Supervision Inspection and Quarantine of P R C. GB 9053—1998 Natural gasoline[S]. Beijing: Standards Press of China, 2004.
- [6] 中华人民共和国住房和城乡建设部. CJ/T 341—2010 混空轻烃燃气[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
Ministry of Housing and Urban-Rural Development of P R C. CJ/T 341—2010 Air-light hydrocarbon mixing gas [S]. Beijing: Standards Press of China, 2011.
- [7] 中华人民共和国农业部. NY/T 652—2002 民用轻烃混合燃气工程技术规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
Ministry of Agriculture of P R C. NY/T 652—2002 Technical code of light hydrocarbon-air mixing gas for civil engineering us[S]. Beijing: Standards Press of China, 2002.
- [8] 上海市质量技术监督局. DB 31/85—2008 车用轻烃燃料[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
Shanghai Municipal Bureau of Quality and Technical Supervision. DB 31/85—2008 Light hydrocarbon fuel for vehicle[S]. Beijing: Standards Press of China, 2009.

- [9] The ConocoPhillips Corp. Safety data sheet of natural gasoline[EB/OL]. [2011-01-13] http://www.conocophillips.com/sustainable-development/Documents/SMID_213_Natural-Gasoline-HTAG.pdf
- [10] 王伟. 轻烃生产与加工中的问题及对策[J]. 中国化工贸易, 2013(S1): 245.
Wang Wei. Problems and solutions in light hydrocarbons production and processing[J]. China Chemical Trade, 2013(S1): 245.
- [11] 中华人民共和国国家标准总局. GB 1922—1980 溶剂油[S]. 北京: 中国标准出版社, 1980.
Standardization Administration of P R C. GB 1922—1980 Solvent Oil [S]. Beijing: Standards Press of China, 1980.
- [12] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB 1922—2006 油漆及清洗溶剂油[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
General Administration of Quality Supervision Inspection and Quarantine of P R C. GB 1922—2006 Petroleum solvents for paints and cleaning[S]. Beijing: Standards Press of China, 2007.
- [13] 中华人民共和国国家技术监督局. GB 16629—1996 6号抽提溶剂油[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
General Administration of Quality Supervision Inspection and Quarantine of P R C. GB 16629—1996 No.6 Solvent extracted oil[S]. Beijing: Standards Press of China, 1997.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB 16629—2008 植物油抽提溶剂[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
General Administration of Quality Supervision Inspection and Quarantine of P R C. GB 16629—2008 Solvent oil for vegetable oils extraction[S]. Beijing: Standards Press of China, 2009.
- [15] 中国石油化工总公司. SH 0004—90 橡胶工业用溶剂油[S]. 北京: 中国标准出版社, 1992.
China Petrochemical Corporation. SH 0004—90 Solvent oil for rubber industry[S]. Beijing: Standards Press of China, 1992.
- [16] 中国石油化工总公司. SH 0005—90 油漆工业用溶剂油[S]. 北京: 中国标准出版社, 1992.
China Petrochemical Corporation. SH 0005—90 Solvent oil for paints industry[S]. Beijing: Standards Press of China, 1992.
- [17] 伍锐东, 马斐, 刘文正, 等. 新型环保溶剂油及其生产技术研究进展[J]. 上海化工, 2008, 33(11): 26-30.
Wu Ruidong, Ma Fei, Liu Wenzheng, et al. Research on new environment-friendly solvent oil and the production technology[J]. Shanghai Chemical Industry, 2008, 33(11): 26-30.
- [18] 王云芳, 邢金仙. 石油烃类溶剂油的现状和发展趋势[J]. 炼油设计, 2002, 32(10): 44-47.
Wang Yunfang, Xing Jinxian. Status and developments trends of petroleum hydrocarbon solvent oils[J]. Petroleum Refinery Engineering, 2002, 32(10): 44-47.
- [19] 高建兵, 詹亚力, 朱建华. 液化石油气脱硫技术[J]. 天然气化工, 2001, 26(2): 37-41.
Gao Jianbing, Zhan Yali, Zhu Jianhua. Removal of sulfur compounds from LPG[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2001, 26(2): 37-41.
- [20] 周广林, 房德仁, 尹长学, 等. QTS-01 常温氧化锌脱硫剂首次工业应用[J]. 齐鲁石油化工, 1997, 25(1): 31-33.
Zhou Guanglin, Fang Deren, Yin Changxue, et al. Industrial application of QTS-10 ZnO room temperature desulfurizer for the first time[J]. Qilu Petrochemical Technology, 1997, 25(1): 31-33.
- [21] 徐立平. CT8-4B 固体脱硫剂及其工业应用[J]. 天然气工业, 1995, 16(5): 69-71.
Xu Liping. CT8-4B solid desulfurizer and its industrial applications [J]. Natural Gas Industry, 1995, 16(5): 69-71.
- [22] 徐志达, 曾汉民, 冯仰桥. 活性炭纤维的制备及其载钴盐后脱硫性能[J]. 石油化工, 1999, 28(8): 520-523.
Xu Zhida, Zeng Hanmin, Feng Yangqiao. Preparation of active carbon fiber and its desulfurization ability after Co introduction[J]. Petrochemical Technology, 1999, 28(8): 520-523.
- [23] Nielse R B. Treat LPGs with amines[J]. Hydrocarbon Processing, 1997, 76(9): 49-59.
- [24] Gazzi L, Rescalli C. Solvent-based process has very high H₂S/CO₂ selectivity[J]. Oil and Gas Journal, 1984, 82(29): 76-79.
- [25] Goldstein A M. Hindered amines yield improved gas treating[J]. Oil and Gas Journal, 1984, 82(29): 70-76.
- [26] 张剑锋. 液相氧化还原法脱硫工艺的现状与发展[J]. 石油与天然气化工, 1992, 21(3): 142-149.
Zhang Jianfeng. Status and development of liquid phase oxidation reduction desulphurization process[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 1992, 21(3): 142-149.
- [27] 王开岳. 液化石油气中 COS 的脱除[J]. 石油与天然气化工, 1987 16(3): 17-23.
Wang Kaiyue. Removal of COS in LPG[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 1987 16(3): 17-23.
- [28] 景汝励, 李俊锋. T907 型水解催化剂用于不同原料 COS 水解的性能与应用[J]. 工业催化, 1996, (1): 37-41.
Jing Ruli, Li Junfeng. Performance and application of T907 type catalyst in carbonyl sulfide hydrolysis of various feed stocks[J]. Industrial Catalysis, 1996, (1): 37-41.
- [29] 王金成, 朱建华. 炼油厂轻烃中微量硫化物脱除技术进展[J]. 化工生产与技术, 2005, 12(6): 27-31.
Wang Jincheng, Zhu Jianhua. Desulfurization technique progresses for the tiny sulfides in the light hydrocarbon of petrochemical plants[J]. Chemical Production and Technology, 2005, 12(6): 27-31.
- [30] 梁肃臣. 常用吸附剂的基础性能及应用[J]. 低温与特气, 1995, (4): 55-60.
Liang Suchen. Basic properties and applications of common adsorbents [J]. Low Temperature and Specialty Gases, 1995, (4): 55-60.
- [31] 单国彬, 刘会洲, 邢建民. 汽油吸附脱硫的研究进展[J]. 现代化工, 2003, 23(6): 18-20.
Shan Guobin, Liu Huizhou, Xing Jianmin. Advances in adsorptive desulfurization of gasoline[J]. Modern Chemical Industry, 2003, 23(6): 18-20.
- [32] 徐国庆, 肖梅. 固定床脱除液化石油气中的硫醇[J]. 炼油设计, 2002, 10(5): 30-32.
Xu Guoqing, Xiao Mei. Techniques for removal of mercaptan from liquefied petroleum gas[J]. Petroleum Refinery Engineering, 2002, 10(5): 30-32.
- [33] 冯孝庭. 吸附分离技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 119-120.
Feng Xiaoting. Adsorption separation technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 119-120.
- [34] 平树水. 吸附回收法处理甲硫醚废气[J]. 化工环保, 2003, 23(1): 22-24.
Ping Shushui. Treatment of waste gas containing dimethyl sulfide by adsorption recovery process[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2003, 23(1): 22-24.
- [35] 柯明, 范志明. 轻质油品非加氢脱硫进展[J]. 石油与天然气化工, 1997, 26(2): 100-104.
Ke Ming, Fan Zhiming. Progress in non-hydro desulfurization of light

- petroleum distillates[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 1997, 26(2): 100-104.
- [36] 刘淑蕃, 宁洪霞, 茹大林, 等. 一种脱除石油馏分中硫化物的新方法[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 1991, 15(1): 91-104.
Liu Shufan, Ning Hongxia, Ru Dalin, et al. Novel method of desulfurization of petroleum fraction[J]. Journal of China University of Petroleum: Edition of Natural Science, 1991, 15(1): 91-104.
- [37] Takahashi A, Yang F H, Yang R T. New sorbents for desulfurization by π -complexation: thiophene/benzene adsorption[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 41(10): 2487-2496.
- [38] Yang R T, Hernandez-Maldonado A J, Yang F H. Desulfurization of transportation fuels with zeolites under ambient conditions[J]. Science, 2003, 301(5629): 79-81.
- [39] Hernández-Maldonado A J, Yang F H, Qi G, et al. Desulfurization of transportation fuels by π -complexation sorbents: Cu(I)-, Ni(II)-, and Zn(II)-zeolites[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 56(1): 111-126.
- [40] 常宏岗. TBGA 位阻胺合成与选择性脱硫研究[J]. 石油与天然气化工, 1990, 19(3): 21-25.
Chang Honggang. Synthesis and desulfurization study of TBGA hindered amine[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 1990, 19(3): 21-25.
- [41] 曾建桥, 胡典明, 王国兴, 等. 新型噻吩脱硫剂的研究[J]. 天然气化工, 1998, 23(4): 18-21.
Zeng Jianqiao, Hu dianming, Wang Guoxing, et al. Study of novel thiophene desulfurizer[J]. Natural Gas Chemical Industry, 1998, 23(4): 18-21.
- [42] Vicic D A, Jones W D. Room-temperature desulfurization of dibenzothiophene mediated by [(i-Pr)₂PCH₂]₂NiH₂[J]. Journal of America Chemistry Society, 1997, 119(44): 10855-10856.
- [43] Kilbane J. Trends in biotechnology[J]. Biotechnology, 1989, 7(4): 97.
- [44] 林军章, 杨翔华, 顾锡慧, 等. 柴油脱硫菌 Rhodococcus sp. 的分离及其性质考察[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2005, 25(1): 23-26.
Lin Junzhang, Yang Xianghua, Gu Xihui, et al. Isolation and characterization for diesel oil des furization Bacterium Rhodococcus sp. [J]. Journal of Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, 2005, 25(1): 23-26.
- [45] Ohshiro T, Ishii Y, Matsubara T, et al. Dibenzothiophene desulfurizing enzymes from moderately thermophilic bacterium Bacillus subtilis WU-S2B: purification, characterization and overexpression[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2005, 100(3): 266-273.
- [46] 刘影, 徐忠贤. 汽油脱硫意义及脱硫技术浅述[J]. 石油商技, 2002, 20(5): 49-51.
Liu Ying, Xu Zhongxian. The significance and technologies of gasoline desulfurization[J]. Petroleum Products Application Research, 2002, 20(5): 49-51.
- [47] 孙刚, 夏道宏. 金属盐对轻质油品氧化脱硫效果的影响[J]. 燃料化学学报, 2001, 29(6): 509-513.
Sun Gang, Xia Daohong. Effect of metallic salt on desulfurization of light oil[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2001, 29(6): 509-513.
- [48] 李国梁. 固定床液化石油气脱臭催化剂和活性炭脱硫剂的研制[J]. 炼油设计, 2002, 32(6): 30-32.
Li Guoliang. Research on fixed bed LPG sweetening catalyst and active carbon desulfurization agent[J]. Petroleum Refinery Engineering, 2002, 32(6): 30-32.
- [49] 曾丹林, 张先茂, 王国兴. 新型高效烃类脱硫剂的研制[J]. 石化技术与应用, 2002, 20(9): 308-310.
Zeng Danlin, Zhang Xianmao, Wang Guoxing. Preparation of new effective desulfurizer for hydrocarbon[J]. Petrochemical Technology & Application, 2002, 20(9): 308-310.
- [50] Amos A, Mark C. SulphCo-Desulfurization via selective oxidation-pilot plant results and commercialization plans[C]//National Petrochemical & Refiners Association Annual Meeting. New Orleans, USA, 2001.
- [51] 景晓燕, 亢世杰, 何周. 超声波条件下催化氧化柴油脱硫的研究[J]. 应用科技, 2006, 33(12): 57-59.
Jing Xiaoyan, Kang Shijie, He Zhou. Study on the catalytic oxidative desulfurization of diesel under ultrasound condition[J]. Applied Science and Technology, 2006, 33(12): 57-59.
- [52] Parkinson G. Revving up for alkylation[J]. Chemical Engineering, 2002, 109(10): 17.

(编辑 田恬)

· 学术动态 ·



中国科学技术协会

中国科协将举办夏季科学展

2014年3月13日,“2014中国科协夏季科学展”项目遴选会在北京召开,中国科协党组成员、书记处书记沈爱民出席会议,中国科技馆党委书记、副馆长殷皓,中国科协学会学术部副部长宋军,以及来自高校、科研院所和展览设计单位的专家、学者与会研讨。中国科协学会学术部副部长刘兴平主持会议。

夏季科学展活动将从2014年开始,以后每年7月第2周在中国科技馆举办,旨在展示年度最新科技成果,促进科学家与社会公众的互动交流,激发社会公众对科学研究的兴趣和热情,营造创新文化氛围。

详见中国科协网 <http://www.cast.org.cn/n35081/n35473/n35518/15474799.html>。