

文章编号:1006-396X(2023)05-0015-09

投稿网址: <http://journal.lnpu.edu.cn>

石油焦应用及脱硫技术进展

黄旭君¹, 宋永一², 于 洋³, 丁 巍¹, 张舒冬², 蔡海乐², 马 锐²

(1. 辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001; 2. 中国石化(大连)石油化工研究院有限公司, 辽宁 大连 116000;
3. 中国石油抚顺石化分公司烯烃厂, 辽宁 抚顺 113109)

摘 要: 随着电动革命的兴起及“双碳”目标的确立, 石油焦在锂电负极材料及高等级预焙阳极等高附加值应用领域获得长足发展, 但是新兴石油焦高附加值的应用对石油焦中硫质量分数有严苛的要求。石油焦中硫质量分数过高, 会对石油焦的高价值应用产生负面影响。对主要的石油焦脱硫技术, 包括溶剂萃取脱硫法、高温煅烧脱硫法、氧化脱硫法、碱金属化合物脱硫法、加氢脱硫法、微生物脱硫法及过程强化辅助脱硫法等的研究现状进行了归纳与总结。研究发现, 过程强化辅助脱硫法的脱硫率可以达到 93.6%, 可将石油焦中硫质量分数由 7.57% 降至 0.48%。石油焦脱硫技术应遵循最大程度保持脱硫后石油焦本体结构不被破坏的原则, 因此氧化脱硫法耦合过程强化辅助脱硫法是具有工业应用前景的石油焦脱硫技术。

关键词: 石油焦; 硫化物危害; 脱硫技术; 催化剂

中图分类号: TQ072; TE626 **文献标志码:** A doi:10.12422/j.issn.1006-396X.2023.05.002

Application of Petroleum Coke and Progress of Desulfurization Technology

HUANG Xujun¹, SONG Yongyi², YU Yang³, DING Wei¹, ZHANG Shudong², CAI Haile², MA Rui²

(1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun Liaoning 113001, China;
2. Sinopec (Dalian) Petrochemical Research Institute Co., LTD., Dalian Liaoning 116000, China;
3. Olefin hydrocarbon Plant, Fushun Petrochemical Company PetroChina, Fushun Liaoning 113109, China)

Abstract: With the rise of electric revolution and the establishment of "carbon dioxide emission and carbon neutrality" strategy, petroleum coke has got great development in value-added applications such as lithium cathode materials and high-grade prebaked anode. However, high value-added applications of petroleum coke all have strict requirements for sulfur content of petroleum coke. The high sulfur content in petroleum coke will have a negative impact on the high value application of petroleum coke. The research status of main desulphurization technologies of petroleum coke, including solvent extraction desulfurization technology, high temperature calcination desulfurization technology, oxidation desulfurization technology, alkali metal compound desulfurization technology, hydrodesulfurization technology, microbial desulfurization technology and process intensification auxiliary desulfurization technology are summarized. It was found that the desulphurisation rate of process-enhanced assisted desulphurisation could reach 93.6%, which could reduce the sulphur mass fraction in petroleum coke from 7.57% to 0.48%. The desulfurization technology of petroleum coke should maintain the principle that the structure of petroleum coke after desulfurization is not destroyed to the greatest extent. Therefore, oxidative desulfurization coupled process enhancement assisted desulfurization should have bright prospect in industrial application of petroleum coke desulphurization.

Keywords: Petroleum coke; Sulfide hazard; Desulphurization technology; Catalyst

石油焦是以减压渣油为主要原料, 主要由炼厂油及浮渣等石油系衍生原料, 在延迟焦化或流化焦整体物料平衡掺炼催化裂化油浆、乙烯焦油、炼厂污化等过程中的裂解和碳化而获得的^[1]。石油焦本征

收稿日期: 2023-05-15 修回日期: 2023-07-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(21802061, 21908177); 辽宁省教育厅重点攻关科研项目(L2020001); 抚顺英才计划项目(FSYC202101001); 2021 年中国石油和化学工业联合会科技指导计划及中国石化科技部资助项目(142203)。

作者简介: 黄旭君(1998-), 女, 硕士研究生, 从事石油焦分级利用方面的研究; E-mail: 904937563@qq.com。

通信联系人: 马锐(1981-), 男, 博士, 工程师, 从事石油系碳材料、吸附分离等方面的研究; E-mail: maruilupct@163.com。

丁巍(1978-), 女, 博士, 副教授, 从事重质油加工及其工业催化剂开发方面的研究; E-mail: cicy1125@163.com。

结构致密,主要元素为碳,也含有其他杂原子如氮、硫、铁、锌、镉等^[2]。石油焦按外形及性质可分为海绵焦(常用作燃料、还原剂、负极材料及预焙阳极)、弹丸焦(用于燃料)、针状焦(用于生产石墨电极及锂电负极原料)。

未经煅烧的石油焦俗称为生焦,在 1 350 ℃左右的温度下煅烧后所得焦称之为煅后焦,两者的主要区别在于残余碳氢化合物(也称为挥发性物质)的含量不同^[3]。按石油焦中硫质量分数不同,可将石油焦分为高硫石油焦(>3.0%)、中硫石油焦(1.5%~3.0%)、低硫石油焦(<1.5%),并将硫质量分数作为评价石油焦品质的重要因素。石油化工行业标准 NB/SH/T 0527—2019 主要依据硫质量分数大小将石油焦分为 1—3 号。其中,1 号硫质量分数不大于 0.5%,2A 不大于 1.0%,2B 和 2C 不大于 1.5%,3A 不大于 2.0%,3B 不大于 2.5%,3C 不大于 3.0%。在实际工业生产过程中,硫质量分数小于 3.0% 的石油焦产量往往较小,现有标准不能满足实际需求,因此中国石油化工股份有限公司制定了相应的企业标准 Q/SH PRD 392—2010,对石油化工行业标准进行了一定程度补充,将硫质量分数大于 3.0% 的石油焦分为 4—6 号。其中,4A 不大于 5.0%,4B 不大于 7.0%,5 号不大于 9.0% 及 6 号不大于 12.0%。低硫石油焦主要用于锂电负极材料及预焙阳极,其附加值相对较高^[4];高硫石油焦通常用作燃料及用于制备还原剂等低附加值产品^[5]。

1 石油焦的相关概述

1.1 石油焦的市场情况

2022 年,国内石油焦产量为 2 920.20 万 t,进口石油焦 1 843.96 万 t^[6]。由于国内炼厂加工高硫原油占比较大,进而导致国内低硫石油焦产量占比较小,高硫石油焦产量占比较大。近年来国内石油焦价格如表 1^[7]所示。

表 1 近年来国内石油焦价格

Table 1 Domestic petroleum coke prices in recent years

年份	石油焦价格/(元·t ⁻¹)				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
2019	1 488	1 200	1 135	1 030	835
2020	2 300	1 710	1 665	1 121	905
2021	4 950	3 755	3 265	2 015	1 870
2022	7 250	6 475	5 655	2 455	2 275

注:表中数据来自卓创资讯。

由表 1 可见,近年来国内石油焦价格大幅度增加。其中,1[#]石油焦平均价格由 2019 年的 1 488 元/t

增至 2022 年的 7 250 元/t,增加率高达 387%,其价格已经明显高于汽油、柴油价格;5[#]石油焦价格也由 2019 年的 835 元/t 涨至 2022 年的 2 275 元/t,增加率为 172%。以上数据表明,高等级石油焦明显受到市场的追捧,它已经由过去的炼油副产品逐渐转变为炼厂精心打磨的“拳头”产品。

1.2 石油焦的用途

石油焦的用途广泛,属于大宗工业品,其用途主要有预焙阳极、燃料、还原剂(工业硅、钛白粉)、碳化硅、碳化钙制电石、增碳剂、锻造焦制造活性炭^[8]、制气^[9]及锂电负极材料。炼铝用预焙阳极是石油焦用量最大的产业^[10],2022 年石油焦用作预焙阳极的用量约 2 225 万 t,预焙阳极用石油焦要求硫质量分数小于 4.00%。锂离子负极材料是近年来新兴石油焦高附加值利用途径之一^[11],2022 年锂离子负极材料用量约 100 万 t,由于石墨化工艺及石油焦碳质结构的影响,锂电负极材料用石油焦中硫质量分数要求必须小于 1.50%。石油焦在不同领域的应用情况如图 1 所示。

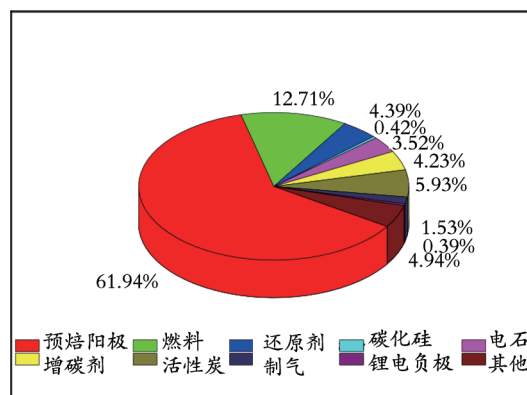


图 1 石油焦在不同领域的应用情况

Fig.1 Application of petroleum coke in different fields

由图 1 可见,石油焦应用在预焙阳极的占比较大,约为 61.94%。我国对国内原油催化油浆的研究颇多,但国外原油由于所含组分复杂,大多数油浆用于延迟焦化原料或作为燃料油出售^[12]。在预焙阳极材料生产过程中,硫质量分数过高会增加预焙阳极的热脆性,降低阳极的产品质量。为了满足电解铝行业的要求,对高硫石油焦中的硫质量分数的控制也越来越严格。S.L.GAO 等^[13]使用高温炉,对高硫石油焦脱硫,并对脱硫后的石油焦用于阳极材料的制备和性能进行了研究。研究发现,高温煅烧石油焦大大降低了硫质量分数,但脱硫后的石油焦产生了大量的孔隙,使阳极材料渗透率过大,从而对阳极的性能有不利影响。同时,石油焦中的金属质量分数也是影响石油焦价格的关键因素之一。目前加工

原油劣质化,导致石油焦中硫质量分数及金属质量分数始终处于高位波动状态,对后续石油焦的高价值应用造成较大影响。

石油焦特别是普通石油焦作为锂电负极原料,是目前炼厂、各大负极及电芯企业关注的重点。由文献[14]可知,负极材料90%的来源为碳基材料,包括天然石墨、人造石墨、中间相炭微球等。人造石墨相比天然石墨具有较优的循环性能和低的膨胀系数,其作为负极材料性能优于天然石墨。目前,人造石墨主要来源于针状焦和普通石油焦,占据了80%以上的负极材料市场份额。石墨化后的石油焦具有良好的层状结构,作为锂电负极材料时其性能优于天然石墨和硬碳,既保留了石墨嵌锂的低电压平台,又具有硬碳较高的比容量^[14-16]。普通石油焦主要以镶嵌结构为主,石墨化倾向低于针状焦,因此普通石油焦作为锂电负极材料其克容量、首次库伦效率及压实密度均低于针状焦,更适用于储能及对充放速率有需求的市场。然而,普通石油焦作为锂电负极材料,对其硫质量分数有相对严苛的要求,一般要求硫质量分数小于1.5%,而我国低硫石油焦资源相对紧缺,中、高硫石油焦产量相对较大,导致低硫石油焦始终供不应求。科研人员应将研究重点聚焦于高硫石油焦低硫化技术上。

1.3 石油焦中硫化物的危害

高硫石油焦中硫根据其组成可分为有机硫(质量分数大于99.8%)和无机硫,其中噻吩类是最常见的有机硫,主要附着在芳香碳骨架和芳香烃的侧链上^[1]。高硫石油焦用作燃料时^[17-19],燃烧过程中会生成大量温室气体、 SO_x 及 NO_x 气体,对环境及人类健康产生影响^[20];高硫石油焦用作预焙阳极材料时,过量的硫化物会加速设备腐蚀,增大阳极电阻率、电解设备的电耗、阳极异常消耗;在电解过程中硫以 SO_2 的形式排出,不仅增加环保处理成本,也使锻后焦真密度下降,烧损率提高,进而导致预焙阳极开裂^[21-22];高硫石油焦作为锂电负极材料时,若石油焦中硫质量分数过高,则锂电负极材料会出现缺陷位,进而影响锂电负极材料的首次库伦效率;石油焦在石墨化过程中,若硫质量分数过高,则会干扰石墨化装置的平稳运行,严重时会产生喷炉。因此,为了保护环境、为大量的高硫石油焦寻找出路,有必要研发出环境友好、操作简单及价格低廉的高硫石油焦脱硫技术。

2 石油焦的脱硫方法

若石油焦中硫质量分数过高,则会对高附加值产品的生产造成不利影响。因此,石油焦脱硫已成

为炼油及碳素行业亟待解决的问题。目前石油焦的脱硫方法主要有溶剂萃取脱硫法、高温煅烧脱硫法^[23-24]、氧化脱硫法^[25]、碱金属化合物脱硫法^[26-28]、加氢脱硫法^[29-31]、微生物脱硫法^[3]、过程强化辅助脱硫法等。

2.1 溶剂萃取脱硫法

溶剂萃取脱硫法主要依据相似相溶原理,各种有机硫化物溶于对其具有选择性的溶剂,进而对石油焦中有机硫化物进行有效脱除。H.AL-HAJ IBRAHIM等^[32]以邻氯苯酚、吡啶、苯酚及糠醛等为溶剂,对石油焦中有机硫化物进行了脱除。C.R. PHILLIPS等^[33]以邻氯苯酚为萃取剂,对石油焦中硫的脱除进行了研究。结果表明,在石油焦初始硫质量分数为7.50%、剂焦质量比为10.0:1.0、温度为160℃的条件下反应2.0h,脱硫率仅为19.0%。P. AGARWAL等^[34]分别以四氯乙烯、邻氯苯酚为萃取剂,对石油焦中硫的脱除进行了研究。结果表明,石油焦初始硫质量分数为7.00%、以四氯乙烯为萃取剂、常温、剂焦质量比为17.0:1.0、反应时间为2.0h时,脱硫率为35.0%;以邻氯苯酚为萃取剂、常温、剂焦质量比为17.0:1.0、反应时间为4.0h时,脱硫率为28.5%。以四氯乙烯为萃取剂时的脱硫率优于邻氯苯酚,是由于实验所用石油焦中稠环硫化物较少、交联程度较低,这些化合物更易于在较温和的反应条件下进行硫的脱除。传质扩散是影响石油焦脱硫率的关键因素之一,石油焦颗粒粒径越小,萃取剂与石油焦接触面积越大,传质越充分,溶解度越高,进而有机硫化物脱除越充分。总体来看,溶剂萃取脱硫法对高硫石油焦的脱硫率低,液固比大,反应时间较长;该方法产生大量的废溶剂,不仅会增加废溶剂处理成本,而且对环境也有一定的影响。

2.2 高温煅烧脱硫法

石油焦用作预焙阳极、负极材料及增碳剂时,“生焦”均需经过高温煅烧,以除去石油焦中的挥发分,提高石油焦的石墨有序程度,进而改善石油焦的电导率;在煅烧过程中石油焦中硫化物也被脱除,经煅烧后的石油焦称之为“熟焦”。工业上石油焦的煅烧温度一般在1100~1400℃^[35-38],该温度下脱硫率可达到50.0%左右。在该温度区间,碳质结构开始重排;随着碳质结构的重排,石油焦中硫化物开始溢出;脱硫率不仅取决于煅烧最高温度,还取决于石油焦的粒径、煅烧气氛及最高温度下焦炭的停留时间。石油焦致密的结构和高结晶度导致其孔结构不发达、比表面积低,经高温煅烧后石油焦表面的焦油和碳氢化合物被去除,堵塞的微孔被打开,比表面积增大,进而有助于硫的脱除。H.J.ZHU等^[39]采用高温

煅烧脱硫法,探究了高温处理对脱硫性能的影响。结果表明,当石油焦初始硫质量分数为0.81%时,煅烧后石油焦中的挥发分及石油焦表面的焦油和碳氢化合物被去除,石油焦的比表面积由2.67 m²/g增加到59.00 m²/g,脱硫率为76.4%。高温煅烧脱硫法较溶剂萃取脱硫法拥有更高的脱硫率且不会产生废溶剂,然而高温煅烧脱硫法的生产能耗过高,且加工高硫石油焦时环保处理成本明显增加。高温煅烧脱硫法在工业实践中并不是以脱硫为主要目的,而是石油焦在作预焙阳极、负极材料及增碳剂时的必要工序,石油焦必须由“生焦”经高温煅烧后变成“熟焦”。目前,在“生焦”变“熟焦”的过程中,可以一定程度脱除石油焦中硫化物,是唯一可以在工业生产中进行有效脱硫的方法。但是,其脱硫效果与石油焦中硫化物赋存状态、煅烧工艺及石油焦碳质结构相关。高温煅烧脱硫法在操作温度及石油焦中硫质量分数过高时,硫化物易快速逸出,石油焦容易产生“晶胀”现象,进而使石油焦产生裂纹,因此石油焦的后续应用受到影响。

2.3 氧化脱硫法

石油焦中的硫化物主要为噻吩类硫化物,用氧化脱硫法可以将噻吩类硫化物氧化为砜类化合物,进而通过溶剂洗涤将其脱除。H₂O₂因氧化能力强被广泛应用于油品中硫化物的脱除,也被引入石油焦脱硫反应物系中,而杂多酸盐也因其优异的催化作用受到广泛关注。肖劲等^[40]采用自制氧化性脱硫剂,对石油焦中的脱硫性能进行了研究。结果表明,在石油焦初始硫质量分数为3.39%、液固比为30 mL/g、反应温度为60℃、反应时间为12.0 h的条件下,脱硫率可达75.0%。F.M.LI等^[5]以H₂O₂为氧化剂、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体为萃取剂,对石油焦脱硫进行了研究。结果表明,在常压及60℃的反应条件下,可将石油焦的硫质量分数由4.46%降至2.48%。但是,由于杂多酸盐的热稳定性较差而未广泛应用,该工艺还需要进行优化。文献^[41]首先用季铵盐离子液体溶胀石油焦,使其石墨层间距加大,进而有利于氧化介质与石墨层中有机硫化物接触传质;然后,在773~1 073 K时用H₂O₂进行氧化脱硫。结果表明,石油焦的硫质量分数由4.46%降至2.85%。黄惠阳等^[42]以双氧水-羧酸为反应物系(双氧水为氧化剂,羧酸为催化剂),在石油焦初始硫质量分数为3.30%的条件下对石油焦进行了氧化脱硫。结果表明,在反应温度为60℃、反应18.0 h后脱硫率为20.2%。分析其机理主要是利用—OOH将噻吩氧化为溶于水或有机溶剂的砜,进而达到脱硫的目的。H.LIU等^[43]对多金属氧酸盐离子

液体对石油焦的脱硫性能进行了研究。结果表明,在80℃及一个大气压条件下,高硫焦的硫质量分数由4.46%降至2.85%,脱硫率为36.1%,且没有SO₂的产生。这是因为多金属氧酸盐离子液体独特的选择性氧化性能,使石油焦中的噻吩硫得以去除或被氧化为砜、亚砜等。J.H.GONG等^[44]使用磷钨酸季铵离子液体,对石油焦的脱硫性能进行了研究。结果表明,在反应温度为70℃的条件下,高硫石油焦的硫质量分数由4.46%降至2.76%。磷钨酸因其优异的氧化性和环境友好特性被应用于石油焦氧化脱硫中,季铵阳离子液体的相转移特性可以克服石油焦表面的疏水性,增大石油焦与水的接触面积,提高脱硫率。

在石油焦氧化脱硫反应体系中,因石油焦比表面积较小、基本无孔道结构,脱硫剂应选取小分子类氧化剂。选取小分子类氧化剂有利于提高其扩散速率,便于氧化剂与石油焦中硫化物位点接触传质。石油焦氧化脱硫的反应控制步骤应为外扩散,选取小分子氧化剂,分子越小,扩散速度越快,便于与石油焦中硫化物位点接触传质。石油焦氧化脱硫法反应条件相对温和,且对石油焦的本体结构影响较少,脱硫效率较高。但是,该方法存在剂液比较高、溶剂回收处理成本高、氧化性溶剂伴生的安全环保等问题,这些问题制约了该技术的工业应用。

2.4 碱金属化合物脱硫法

碱金属化合物如氢氧化钾、氢氧化钠,在较高温度条件下,与石油焦中的噻吩类硫化物发生反应,生成硫化物、硫酸盐、二氧化硫,可以有效脱除石油焦中的硫化物^[45]。S.H.LEE等^[46]使用碱金属化合物,在石油焦初始硫质量分数为6.35%、N₂气氛、剂焦质量比为4.0:1.0、反应温度为550℃、反应时间为2.0 h的条件下,对石油焦的脱硫性能进行了研究。结果表明,反应后石油焦脱硫率为99.5%,灰分质量分数由1.25%降至0.14%。但是,碱金属化合物处理石油焦会改变石油焦的物理和化学结构,导致氧含量增加,目前还没有解决这一缺点的有效方法。M.H.WANG等^[47]使用NaOH,在石油焦初始硫质量分数为6.50%、惰性气氛、剂焦质量比为2.0:1.0、温度为500℃、反应时间为2.0 h的条件下,对石油焦的脱硫性能进行了研究。结果表明,反应后石油焦脱硫率为98.1%。S.J.CAO等^[48]使用NaOH,在石油焦初始硫质量分数为12.37%、真空、剂焦质量比为2.0:1.0、反应温度为1 600℃的条件下,对硫的脱除进行了研究。结果表明,反应后石油焦脱硫率为98.5%。H.ASKARI等^[49]使用KOH对硫的脱除进行了研究。结果表明,在石油焦初始硫质量分数为6.18%、剂焦

质量比为1.5:1.0、反应温度为600℃、反应时间为2.0 h的条件下,石油焦脱硫率为84.3%。H.J.ZHU等^[39]使用KOH对石油焦的脱硫性能进行了研究。结果表明,在石油焦初始硫质量分数为0.81%、剂焦质量比为4.0:1.0时脱硫率可达96.3%。与NaOH相比,KOH脱硫率高。但是,KOH容易对石油焦进行插层造孔,形成由微孔和介孔组成的发达的孔结构^[50-51],进而破坏了石油焦内部致密结构。

碱金属化合物脱除石油焦中硫化物,因为碱金属Na、K的存在,对石油焦在预焙阳极的应用有较大影响。因此,在反应结束后对整个反应体系的纯化非常重要。在硫质量分数不变的条件下,随着石油焦中K、Na含量的增加,石油焦的二氧化碳反应性逐渐提高,进而影响预焙阳极的品质。通过碱金属化合物脱除石油焦中硫化物,虽然石油焦中硫质量分数明显降低,但是KOH、NaOH会对石油焦的本体结构造成较大破坏,使其难以适应后续的应用。

2.5 加氢脱硫法

加氢脱硫法是在H₂气氛下用固定床对石油焦进行加氢处理的方法,该方法是目前炼油工业中最常见的脱硫方法。B.S.PARMAR等^[29]采用加氢脱硫与预氧化后加氢脱硫两种方式对石油焦的脱硫性能进行了对比研究。结果表明,在石油焦初始硫质量分数为6.80%、反应温度为760℃、反应时间为2.0 h的条件下,加氢脱硫的石油焦脱硫率为27.0%;经空气预氧化后再进行加氢脱硫的石油焦脱硫率为87.0%。这是因为石油焦经预氧化后,石油焦中有机硫化物形态被改变,由噻吩类硫化物转化为砜类有机硫化物,该类有机硫化物更容易加氢断键。I.MOCHIDA等^[52]采用加氢脱硫法对石油焦的脱硫性能进行了研究。结果表明,在石油焦初始硫质量分数为2.36%、反应温度为950℃的条件下,石油焦脱硫率为83.0%。加氢脱硫效果比较依赖温度,温度越高,石油焦的裂纹宽度与长度显著增加,H₂通过裂纹进入石油焦内部,与有机硫化物的接触更加充分,从而使脱硫率得到提升。赵普杰等^[53]在石油焦初始硫质量分数为5.79%的条件下,通过Na₂CO₃催化煅烧脱硫实验发现,H₂气氛下的脱硫率比N₂气氛下的脱硫率高20.0%。分析其主要原因:一是由于H₂提供了反应所需的氢自由基,促进了H₂S的生成;二是H₂S是酸性气体,会与碱性物质发生反应,进而促进了H₂S的转化率。尽管石油焦加氢脱硫效果较好,但是石油焦中噻吩硫在加氢反应过程中需要更高的温度及氢分压,因此操作难度增加。现有工业加氢反应器的形式难以满足固相石油焦加氢需求,工业放大存在较大困难,因此该方法目前还处在探

索性研究阶段。

2.6 微生物脱硫法

微生物脱硫法是一种在常温常压条件下,利用需氧及厌氧菌脱除石油焦中含硫杂环化合物的一种方法。它的基本原理是:微生物在进行代谢的过程中,往往通过有机物来获取能量,某些生理性质特殊的有机菌种对石油焦中的含硫化合物有一种极强的吸附消化能力,存在于有机相中的各种含硫有机化合物在多种微生物的协同作用下被分解,并被转变为各种不含硫的有机物与各种水溶性的含硫无机化合物,从而可以从有机相中分离出来。P. AGARWAL等^[34]利用来自印度布巴内斯瓦尔的氧化亚铁酸性硫杆菌,对初始硫质量分数为1.65%的石油焦进行脱硫性能研究。结果表明,单纯使用氧化亚铁酸性硫杆菌的脱硫率为38.3%。微生物脱硫机制分为直接氧化及间接氧化。直接氧化时氧化亚铁酸性硫杆菌直接作用于石油焦中的二硫化亚铁;间接氧化时Fe²⁺首先被氧化为Fe³⁺,Fe³⁺与二硫化亚铁再发生反应,生成SO₄²⁺。尽管微生物脱硫不会改变石油焦的本体结构,但是出于传质考虑,石油焦事先被破碎至小颗粒,这将影响石油焦的后续使用。同时,该方法还存在微生物培养周期长、特定菌种选择费时、废液处理难等问题。

2.7 过程强化辅助脱硫法

过程强化辅助脱硫法是在已有的脱硫法基础上加入超声波、微波辐照等技术手段的方法。超声波在液相反应体系中的空化作用,可以有效促进石油焦脱硫反应,提高反应效率;在微波辐照条件下,通过加强分子振动可提高脱硫效率。超声波在石油焦脱硫过程中的空化作用,可以清除石油焦表面的微小尘土及杂质,空化泡破裂产生的震荡波可以促进内部传质,使脱硫剂更容易进入石油焦微孔,从而与有机硫化物发生反应,进而提高脱硫率。G.WANG等^[54]采用经预煅烧、H₂O₂处理及附加超声的湿法脱硫工艺处理高、中硫石油焦,对其脱硫性能进行了研究。其中,使用的天津石油焦及齐鲁石油焦的初始硫质量分数分别为7.12%、3.63%。结果表明,在未加超声波的条件下,天津石油焦的脱硫率为48.7%,齐鲁石油焦的脱硫率为42.9%;在加超声波条件下,当超声波频率为40 kHz时,天津石油焦脱硫率为53.9%,齐鲁石油焦脱硫率为46.1%。可见,超声波对该石油焦脱硫反应物系具有辅助强化作用,相较于未加超声波,脱硫率提高至少7.4%。P.J.ZHAO等^[55]通过Na₂CO₃煅烧及超声辅助的过程强化辅助脱硫法对初始硫质量分数为7.57%的石油焦的脱硫性能进行了研究。结果表明,未加超声辅助石油焦的

脱硫率为 73.4%，超声辅助氧化后脱硫率为 93.6%。脱硫率的提高主要是因为超声波具有空化作用，在气泡破裂时产生的能量促进了氧化剂的分解，产生大量的自由基，促进了氧化反应的进行，进而提高了脱硫率。

微波辐照是在较低温度下通过直接加热物质内部，使石油焦中的分子剧烈振动，加强酸碱脱硫的过程，进而提高脱硫率^[56]。黎志英等^[57]采用 Na₂CO₃微

波煅烧脱硫对石油焦的脱硫性能进行了研究。结果表明，在石油焦初始硫质量分数为 5.37%、微波功率为 700 W、微波加热时间为 0.5 h、加热温度为 1 036 ℃、Na₂CO₃质量分数为 25.00% 的条件下，石油焦脱硫率为 73.9%；在同样条件下，使用常规电加热煅烧的脱硫率为 65.3%。这一结果表明，当微波作为过程强化的媒介，有利于脱硫率的提高。表 2 为不同石油焦脱硫方法对比。

表 2 不同石油焦脱硫方法对比

Table 2 Comparison of desulfurization methods of different petroleum coke

方法	脱硫条件				脱硫率/%	文献
	试剂	温度/℃	剂焦质量比	反应时间/h		
溶剂萃取脱硫法	邻氯苯酚	160	10.0:1.0	2.0	19.0	[33]
	四氯乙烯	常温	17.0:1.0	2.0	35.0	[34]
	邻氯苯酚	常温	17.0:1.0	4.0	28.5	[34]
高温煅烧脱硫法	—	1 200~1 400	—	4.0	76.4	[39]
氧化脱硫法	自制氧化性脱硫剂	60	30*	12.0	75.0	[40]
碱金属化合物脱硫法	碱金属化合物	550	4.0:1.0	2.0	99.5	[46]
	NaOH	500	2.0:1.0	2.0	98.1	[47]
	NaOH	1 600	2.0:1.0	2.0	98.5	[48]
	KOH	600	1.5:1.0	2.0	84.3	[49]
加氢脱硫法	氢气	760	—	2.0	87.0	[29]
	氢气	950	—	0.2	83.0	[52]
微生物脱硫法	氧化亚铁酸性硫杆菌	19~22	—	24.0	38.3	[34]
过程强化辅助脱硫法	超声辅助	—	—	—	93.6	[55]
	微波辅助	—	—	0.5	73.9	[57]

注：*处数据为液体体积与固体质量之比，mL/g。

综上，过程强化技术应用于石油焦脱硫过程中，可以明显提高石油焦脱硫率。业界在前期石油焦脱硫工作的基础上，发现单一的脱硫技术难以满足石油焦脱硫的需求，因此近年来在脱硫过程中，过程强化辅助脱硫法已经逐渐得到认可。但是，现有超声波设备及微波设备大型化，在工程上存在换能器及磁控管的大型化问题，难以满足现有石油焦脱硫的工业应用。针对超声波过程强化主要依据空化作用的本征机理，可以开拓思路，利用空化发生器替代超声波设备，有望实现工程放大。

3 结论与展望

石油焦的传统利用途径其附加值相对较低，近年来随着电动革命的兴起及“双碳”目标的确立，低硫高等级石油焦应用于锂离子负极材料，是近年来新兴的石油焦高附加值利用途径。2022年，作为锂

电负极材料的抚顺石油焦和大庆石油焦价格一度冲高至 1 万元/t。预焙阳极材料是石油焦的最大宗应用，占比约为 61.94%，具有低二氧化碳排放量及低空气反应性、低二氧化碳反应性的石油焦受到市场青睐。但随着国内外石油焦中硫质量分数的不断增加，适用于预焙阳极材料的低硫石油焦供应紧缺，为了满足电解铝中预焙阳极材料的不同需求且降低其成本，石油焦脱硫技术依然是目前研究的重点。无论是锂电负极材料用石油焦，还是高品质预焙阳极材料用石油焦，均对石油焦硫质量分数有严苛的要求。

石油焦脱硫是目前整个石化行业的技术难点，其难度不仅在于固体石油焦的脱硫技术本身，还应兼顾石油焦脱硫、工业放大及后续应用三者之间的平衡。通过对现有石油焦脱硫技术进行梳理可知，

溶剂萃取脱硫法及微生物脱硫法均存在反应时间较长且脱硫率低的问题,这两种方法均不适用于工业大规模石油焦脱硫;加氢脱硫法由于其传质速率的限制、粒径过小无法使用固定床,因此现有固定床加氢装置难以满足石油焦加氢脱硫连续生产的需求,应选取便于石油焦颗粒流化的反应器形式。现有工业加氢反应器的形式难以满足固相石油焦加氢需求,尚有大量基础实验工作需要开展,因其工业放大存在较大困难,该技术路线目前还在实验室进行探索性研究,不具备工业化放大基础。碱金属化合物脱硫法是脱硫率相对较高的脱硫方法,但是现有常用的碱金属对石油焦本体结构破坏较大,并且碱金属用量较大,脱硫后石油焦的后续纯化存在较大的技术挑战。过程强化辅助脱硫法可以明显提高石油

焦脱硫率,但是现有超声波设备及微波设备大型化,在应用于万吨级规模以上的工程时,换能器和磁控管容易出现問題,难以满足现有石油焦脱硫的工业应用。

从以上脱硫法中可以看出,氧化脱硫法耦合过程强化辅助脱硫法效果最好。氧化脱硫法有三点优势:一是其反应条件相对温和;二是基本不影响石油焦的本体结构,对石油焦后续应用影响较小;三是脱硫率尚可,其最高脱硫率为75.0%。因此,可以对氧化剂配方进行优化,降低剂焦质量比,耦合过程强化辅助脱硫法,对脱硫工艺进行优化,使用如空化发生器替代超声波起到过程强化的作用,使其脱硫率进一步提升,形成完整且可工业实施的高硫石油焦脱硫工艺技术路线。

参 考 文 献

- [1] 伍茜.高硫焦湿化学法脱硫工艺及其动力学研究[D].长沙:中南大学,2012.
- [2] 潘竞军,廖广志,王正茂,等.稠油火驱生成石油焦的化学结构表征[J].油田化学,2021,38(3):470-475.
PAN J J, LIAO G Z, WANG Z M, et al. Chemical structure characterization of petroleum coke produced by heavy oil thermal recovery[J]. Oilfield Chemistry, 2021, 38(3): 470-475.
- [3] TRIPATHI N, SINGH R S, HILLS C D. Microbial removal of sulphur from petroleum coke (petcoke)[J]. Fuel, 2019, 235: 1501-1505.
- [4] 罗望群,王永邦,姚思涵.浅议石油焦对锂电池负极材料发展的重要作用[J].当代石油石化,2023,31(1):26-30.
LUO W Q, WANG Y B, YAO S H. Analysis of petroleum coke's important role in anode materials for lithium battery[J]. Petroleum & Petrochemical Today, 2023, 31(1): 26-30.
- [5] LIF M, HUA M Q, WEI Y C, et al. Insight into the oxidative desulfurization of high-sulfur petroleum coke under mild conditions: A journey of vanadium-substituted Dawson-type phosphotungstic acid[J]. Petroleum Science, 2021, 18(3): 983-993.
- [6] 海关总署. 2022年石油焦进口大幅上涨,同比+18.57%[EB/OL]. (2023-02-09)[2023-03-04]. <https://weibo.com/ttarticle/p/show?id=2309404867234089795966>.
- [7] 卓创资讯. 石油焦市场周报[EB/OL]. (2021-07-08)[2022-03-30]. <https://vip.sci99.com/pages/showreports.html?id=245638&orderid=1>.
- [8] 蔡海乐,张舒冬,马锐,等.高硫石油焦脱硫及活化制备活性炭研究[J].石油化工,2021,50(12):1246-1252.
CAI H L, ZHANG S D, MA R, et al. Study on preparation of activated carbon by desulfurization and activation of high sulfur petroleum coke[J]. Petrochemical Technology, 2021, 50(12): 1246-1252.
- [9] 代敏,孙金梅,马忠庭.降低石油焦炭分的措施研究[J].石油炼制与化工,2022,53(8):31-34.
DAI M, SUN J M, MA Z T. Study on measures to reduce ash content in petroleum coke[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2022, 53(8): 31-34.
- [10] 马锐,宋永一,蔡海乐,等.高硫石油焦脱硫与预焙阳极研究及探讨[J].炼油技术与工程,2021,51(12):19-22.
MA R, SONG Y Y, CAI H L, et al. Study and discussion on high sulfur petroleum coke desulfurization and prebaked anodes[J]. Petroleum Refinery Engineering, 2021, 51(12): 19-22.
- [11] 邢宝林,鲍倜傲,李旭升,等.锂离子电池用石墨类负极材料结构调控与表面改性的研究进展[J].材料导报,2020,34(8):15063-15068.
XING B L, BAO T A, LI X S, et al. Research progress on structure regulation and surface modification of graphite anode materials for lithium ion batteries[J]. Materials Reports, 2020, 34(8): 15063-15068.
- [12] 邓益强,程丽华,杨月,等.丙烷脱沥青油的催化裂化性质研究[J].石油化工高等学校学报,2018,31(1):13-16.
DENG Y Q, CHENG L H, YANG Y, et al. Catalytic cracking property of propane deasphalted oil[J]. Journal of Petrochemical Universities, 2018, 31(1): 13-16.
- [13] GAO S L, XUE J L, LANG G H, et al. Experimental study on preparation of prebake anodes with high sulfur petroleum coke desulfurized at high temperatures[C]//Light Metals 2019. Cham: Springer, 2019: 1301-1309.
- [14] 田凌燕,孙进法,王华,等.石油焦用作锂电负极材料机理、性能影响因素及应用前景展望[J].石油商技,2023,41(3):4-10.

- TIAN L Y, SUN J F, WANG H, et al. Petroleum coke is used as lithium anode material mechanism and performance influencing factors and the prospect of application[J]. Petroleum Products Application Research, 2023, 41(3): 4-10.
- [15] 孙洋. 低温石油焦作为锂离子电池负极材料的改性研究[D]. 济南: 济南大学, 2019.
- [16] 谢一龙. 石油焦炭素作为锂离子电池负极材料的改性研究[D]. 济南: 济南大学, 2014.
- [17] TWOMEY C, BIRKINSHAW C, BREEN S. The identity of the sulfur-containing phases present in cement clinker manufactured using a high sulfur petroleum coke fuel[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2004, 79(5): 486-490.
- [18] ZHONG Q F, MAO Q Y, ZHANG L Y, et al. Structural features of Qingdao petroleum coke from HRTEM lattice fringes: Distributions of length, orientation, stacking, curvature, and a large-scale image-guided 3D atomistic representation[J]. Carbon, 2018, 129: 790-802.
- [19] EDWARDS L C, NEYREY K J, LOSSIUS L P. A review of coke and anode desulfurization[C]//Essential Readings in Light Metals. Cham: Springer, 2016: 130-135.
- [20] 赵创, 吴阳, 汪大千, 等. 高硫石油焦高温热解过程及硫析出特性研究[J]. 燃料化学学报, 2020, 48(6): 683-688.
- ZHAO C, WU Y, WANG D Q, et al. Study on high temperature pyrolysis process and sulfur transformation property of high sulfur petroleum coke[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2020, 48(6): 683-688.
- [21] 姜海涛, 汤昌廷, 周平, 等. 高硫焦对铝用预焙阳极理化指标的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(3): 27-30.
- JIANG H T, TANG C T, ZHOU P, et al. Effect of high-sulfur coke on physicochemical indexes of aluminum prebaked anode[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017(3): 27-30.
- [22] 王群, 刘建刚. 探讨高硫石油焦在铝用预焙阳极生产中的合理应用[J]. 轻金属, 2015(7): 32-35.
- WANG Q, LIU J G. Discussion on rational application of high sulfur petroleum coke in prebaked anode production[J]. Light Metals, 2015(7): 32-35.
- [23] REIS T. To coke, desulfurize and calcine. Part 1. Expansion, economics and equipment[J]. Hydrocarbon Processing, 1975, 54(4): 145-150.
- [24] EL-KADDAH N, EZZ S Y. Thermal desulphurization of ultra-high-sulphur petroleum coke[J]. Fuel, 1973, 52(2): 128-129.
- [25] LI W L, TANG H, LIU Q F, et al. Deep desulfurization of diesel by integrating adsorption and microbial method[J]. Biochemical Engineering Journal, 2009, 44(2-3): 297-301.
- [26] ITYOKUMBUL M T. Experimental evaluation of molten caustic leaching of an oil sand coke residue[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1994, 72(2): 370-374.
- [27] ITYOKUMBUL M T, KASPERSKI K L. Reactivity of caustic treated oil sand coke residues[J]. Fuel Processing Technology, 1994, 37(3): 281-294.
- [28] ITYOKUMBUL M T. Upgrading of oil sand coke residues[J]. Fuel Processing Technology, 1994, 38(2): 127-138.
- [29] PARMAR B S, TOLLEFSON E L. Desulfurization of oil sands coke[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1977, 55(2): 185-191.
- [30] MOCHIDA I, MARUTSUKA T, FURUNO T, et al. Hydrodesulfurization of petroleum cokes[J]. High Temperatures-High Pressures, 1987, 19(5): 545-553.
- [31] MOCHIDA I, FURUNO T, FUJITSU H, et al. Hydrodesulphurization of needle coke in atmospheric hydrogen flow[J]. Fuel, 1988, 67(5): 678-681.
- [32] AL-HAJ IBRAHIM H, MORSE B. Desulfurization of petroleum coke: A review[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1992, 31: 1835-1840.
- [33] PHILLIPS C R, CHAO K S. Desulphurization of athabasca petroleum coke by (a) chemical oxidation and (b) solvent extraction[J]. Fuel, 1977, 56(1): 70-72.
- [34] AGARWAL P, SHARMA D K. Studies on the desulfurization of petroleum coke by organorefining and other chemical and biochemical techniques under milder ambient pressure conditions[J]. Petroleum Science and Technology, 2011, 29(14): 1482-1493.
- [35] AL-HAJ IBRAHIM H. Thermal treatment of syrian sponge coke[J]. Journal of King Saud University-Engineering Sciences, 2006, 18(2): 261-269.
- [36] MARTINS M A, OLIVEIRA L S, FRANCA A S. Modeling and simulation of petroleum coke calcination in rotary kilns[J]. Fuel, 2001, 80(11): 1611-1622.
- [37] XIAO J, DENG S Y, ZHONG Q F, et al. Effect of sulfur impurity on coke reactivity and its mechanism[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(11): 3702-3709.
- [38] XIAO J, HUANG J D, ZHONG Q F, et al. A real-time mathematical model for the two-dimensional temperature field of petroleum coke calcination in vertical shaft calciner[J]. JOM, 2016, 68(8): 2149-2159.

- [39] ZHU H J, YAO Y, WANG R. Comparative study of the effects of various activation methods on the desulfurization performance of petroleum coke[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2021, 21(4): 200540.
- [40] 肖劲, 邓松云, 何川, 等. 高硫焦湿化学法脱硫过程动力学[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2014, 45(10): 3339-3343.
XIAO J, DENG S Y, HE C, et al. Kinetics of high-sulfur petroleum coke desulfurization by wet-chemical method[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2014, 45(10): 3339-3343.
- [41] 朱文帅, 徐欢欢, 华明清, 等. 一种在温和条件下实现高硫石油焦氧化脱硫的方法: CN201910717199.2[P]. 2019-08-05.
- [42] 黄惠阳, 曹祖斌, 韩冬云, 等. 石油焦化学氧化法脱硫[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2020, 40(3): 14-17.
HUANG H Y, CAO Z B, HAN D Y, et al. Desulfurization of petroleum coke by chemical oxidation[J]. *Journal of Liaoning Shihua University*, 2020, 40(3): 14-17.
- [43] LIU H, XU H H, HUA M Q, et al. Extraction combined catalytic oxidation desulfurization of petcoke in ionic liquid under mild conditions[J]. *Fuel*, 2020, 260: 116200.
- [44] GONG J H, XU H H, LIU J X, et al. Interface engineering of quaternary ammonium phosphotungstate for efficient oxidative desulfurization of high-sulfur petroleum coke[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2023, 41(1): 86-103.
- [45] SHAN J, HUANG J J, LI J Z, et al. Insight into transformation of sulfur species during KOH activation of high sulfur petroleum coke[J]. *Fuel*, 2018, 215: 258-265.
- [46] LEE S H, CHOI C S. Chemical activation of high sulfur petroleum cokes by alkali metal compounds[J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, 64(1-3): 141-153.
- [47] WANG M H, YANG A M, WANG M, et al. Desulfurization of petroleum coke via alkali calcination[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 997: 526-529.
- [48] CAO S J, CHEN Z J, MA W H, et al. Vacuum-assisted and alkali roasting for desulfurization of petroleum coke[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 332: 130052.
- [49] ASKARI H, KHORASHEH F, SOLTANALI S, et al. Desulfurization of high sulfur petroleum coke by molten caustic leaching[J]. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2019, 28(2): 225-231.
- [50] LILLO-RÓDENAS M A, LOZANO-CASTELLÓ D, CAZORLA-AMORÓS D, et al. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: II. Activation by NaOH[J]. *Carbon*, 2001, 39(5): 751-759.
- [51] LOZANO-CASTELLÓ D, LILLO-RÓDENAS M A, CAZORLA-AMORÓS D, et al. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH[J]. *Carbon*, 2001, 39(5): 741-749.
- [52] MOCHIDA I, MARUTSUKA T, KORAI Y, et al. Hydrodesulfurization of petroleum coke deposited on iron ores[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1986, 25(1): 30-33.
- [53] 赵普杰, 韩贺祥, 王际童, 等. 高硫石油焦的碱催化煅烧脱硫实验研究[J]. *石油学报(石油加工)*, 2018, 34(2): 292-298.
ZHAO P J, HAN H X, WANG J T, et al. Experimental study on the desulfurization of high-sulfur petroleum coke through alkali catalytic calcination in hydrogen atmosphere[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2018, 34(2): 292-298.
- [54] WANG G, MAO Q Y, LIU W, et al. Wet desulfurization of high-sulfur petroleum coke improved via pre-calcination, H_2O_2 treatment, and ultrasound[J]. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, 2022, 24(2): 34-45.
- [55] ZHAO P J, MA C, WANG J T, et al. Almost total desulfurization of high-sulfur petroleum coke by Na_2CO_3 -promoted calcination combined with ultrasonic-assisted chemical oxidation[J]. *New Carbon Materials*, 2018, 33(6): 587-594.
- [56] 刘涛, 任亮, 赵加民, 等. 生产低硫石油焦的渣油加氢-延迟焦化组合工艺研究[J]. *石油炼制与化工*, 2021, 52(12): 32-37.
LIU T, REN L, ZHAO J M, et al. Study of combined process of residue hydrotreating and delayed coking for the production of low sulfur petroleum coke[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2021, 52(12): 32-37.
- [57] 黎志英, 张念炳, 沈一帆. 高硫石油焦微波煅烧脱硫[J]. *石油学报(石油加工)*, 2021, 37(4): 884-889.
LI Z Y, ZHANG N B, SHEN Y F. Desulfurization of high-sulfur petroleum coke by microwave calcination[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2021, 37(4): 884-889.

(编辑 闫玉玲)