

## 液化石油气罐底油中有机硫化物组成分析

何俊辉, 欧阳瑞, 阴曙光, 廖志新, 史 权

(中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102200)

**摘要:**通过改进的硅胶/氯化钡柱配位色谱法分离出家用液化石油气罐底油中的硫化物,利用气相色谱-脉冲火焰光度检测器(GC/PFPD)和气相色谱-质谱(GC/MS)联用法对硫化物进行组成分析。结果表明,液化石油气罐底油中主要的含硫化合物为链状的硫醚,分子中含有 1~3 个硫原子,化合物碳数分布在  $C_2 \sim C_8$  之间,未发现噻吩类化合物。

**关键词:**液化石油气;硫化物;气相色谱-脉冲火焰光度检测器(GC/PFPD);GC/MS

**中图分类号:**O657.63 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-2997(2008)04-213-05

## Characterization and Identification of Organic Sulfide Compounds in the Heavy Oil of Liquefied Petroleum Gas

HE Jun-hui, OUYANG Rui, YIN Shu-guang, LIAO Zhi-xin, SHI Quan

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102200, China)

**Abstract:** Sulfur compounds in the heavy oil of liquefied petroleum gas (LPG) were separated by silic gel/PbCl<sub>2</sub> column chromatograph, and analyzed by gas chromatograph-pulse flame photometric detector (GC/PFPD) and gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). The result shows that the sulfides are the major sulphur compound in the heavy oil. The number of sulphur atom is 1-3, and carbon number of the sulphur is 2-8. Thiophenic compounds are not identified.

**Key words:** LPG; sulfur compounds; gas chromatography-pulsed flame photometric detector (GC/PFPD); GC/MS

液化石油气罐底油是一种含有大量悬浮杂质的类似汽油的油状物,在常温常压(25 ℃, 101 kPa)下呈液态,易挥发。罐底油是在液化气罐中长期积累的产物,它影响液化气罐的正常使用,而且含有高浓度的硫化物,燃烧后会排放大量有害气体。目前液化石油气中硫化物报道多

集中在分析气态中的小分子(羰基硫、小分子硫醇硫醚等)硫化物<sup>[1]</sup>,对于罐底油硫化物组成的研究报道较少。本研究使用改进的配位色谱法(硅胶/PbCl<sub>2</sub>法)对硫化物进行富集,利用气相色谱-脉冲火焰光度检测(GC/PFPD)技术做出硫化物分布,配合气相色谱-质谱(GC/MS)法对

收稿日期:2007-10-22;修回日期:2008-03-26

作者简介:何俊辉(1980~),男(汉族),河南汝州人,实验员。E-mail:h@cup.edu.cn

通信作者:史 权(1972~),男(汉族),河南南阳人,副教授,化学工艺专业。E-mail:sq@cup.edu.cn

硫化物进行定性分析,确定罐底油中的硫化物组成。

## 1 实验部分

### 1.1 样品来源

样品取自中国石油大学(北京)石油液化气站,按年份不同随机取样进行分析,低温保存。

### 1.2 仪器与试剂

SP-3420 气相色谱仪,配置 5380 型脉冲火焰光度检测器(PFPD);美国 OI 公司产品;7000NS 硫氮仪;美国 Antek 公司产品;Trace DSQ GC/MS;美国 Thermo 公司产品。

三氯甲烷、正己烷,均为分析纯,北京化学试剂厂产品;进口  $\text{PbCl}_2$ ;硅胶:青岛海洋试剂公司产品。

### 1.3 仪器工作条件

色谱条件:AN-5 弹性石英毛细柱( $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \text{ }\mu\text{m}$ );进样口温度  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ;检测器温度  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ;载气为氮气(99.999%),柱流量  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ;程序升温为  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  保持 10 min,再以  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升温至  $260 \text{ }^\circ\text{C}$ ,保持 10 min;检测器(PFPD):空气 1 流量  $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,空气 2 流量  $12.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,氢气流量  $11.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

质谱条件:电子轰击源(EI);电离能  $70 \text{ eV}$ ;HP-5MS 弹性石英毛细柱( $60 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \text{ }\mu\text{m}$ )。

## 2 实验方法

采用文献[2]中的方法制备硅胶/氯化钡吸附剂。吸附剂用正己烷抽提 72 h 后,筛选 100~200 目颗粒填充柱色谱,柱直径 1 cm,填料长度 10 cm。加正己烷润洗色谱柱,再将用适量正己烷溶解的罐底油样品加入柱子顶端。先用 30 mL 正己烷冲洗,除去烃类物质,再用 50 mL 三氯甲烷冲洗极性组分及含硫化合物,每 5 mL 一个馏分,浓缩后进行 GC/PEPD 和 GC/MS 分析。

## 3 结果与讨论

### 3.1 液化气罐底油硫化物的分离富集

由液化石油气中硫化物的组成特点,推测罐底油中可能含有较多的硫醚化合物<sup>[3]</sup>。氯化钡与硫醚的配位能力强,可以很好地实现与其他烃

类化合物的分离,故本研究采用硅胶/氯化钡配位色谱法分离罐底油,但是硫醚与钡离子的强配位能力致使回收率非常低<sup>[4]</sup>,给分析硫醚带来困难。另一方面,通过硅胶/氯化钡配位色谱分离硫化物时,一些担载不稳定的钡离子很容易与硫化物结合形成游离的配合物,随溶剂快速流出,使色谱柱的分离效率大大降低。为解决这一问题,Schade 等<sup>[5]</sup>采用键合方法把钡离子固定在硅胶表面,但这种方法的吸附柱不易制备。本研究对硅胶/氯化钡吸附剂做了改进,把担载好氯化钡的硅胶(吸附剂)经正己烷抽提 72 h 以除去可溶性杂质,再筛选出 100~200 目颗粒填充色谱柱,使填料均匀,增加溶剂在柱色谱中的流动性,这样既减弱了氯化钡和硫醚的配位能力过强所带来的低收率问题,又保证了硫化物分离富集。

某罐底油(分离前)与分离出的三个组分(分离后组分)的 PFPD 色谱图示于图 1。正己烷冲出的组分中硫化物的响应极低,而三氯甲烷冲出的不同组分以及它们与原始油样间谱图峰型差别很大,说明色谱柱对含硫化合物具有较强的吸附作用,并且存在特殊的选择性,丰度较高的几种化合物主要集中在 9 号组分中(三氯甲烷冲出的第三个组分)。从保留时间看,表现出小分子硫化物先馏出的趋势。

与中间馏分油硫化物实验相比<sup>[6]</sup>,罐底油硫化物在硅胶/氯化钡柱上特别难以冲出,即便在很短的吸附柱装填高度条件下,深色配合物集中馏出时间也在 10 mL 三氯甲烷冲洗后。另外,罐底油及各个组分的 PFPD 色谱图上,硫化物的保留时间、峰形特征均明显有别于汽油中常见的硫醇噻吩类化合物<sup>[7]</sup>,从实验现象可以初步推断出罐底油中的硫化物可能属于硫醚。

### 3.2 液化气罐底油硫化物组成分析

取 a(1998 年罐样品)、b(2002 年罐样品)、c(2005 年罐样品)和 d(2007 年罐样品)4 个油样的 PFPD 色谱图示于图 2,4 个油样中硫化物相对丰度存在较大差异,但化合物类型十分接近。从保留时间及峰形特征可以确定主要化合物在每个样品中均有分布,仅仅是相对含量不同。

为鉴定硫化物结构,实验重点对 a 油样进行配位色谱分离,得到浓缩的硫化物组分。根据 PFPD 色谱图上不同化合物的富集情况,分别通过 GC/MS 分析确定罐底油中硫化物组成,部分

硫化物质谱图示于图 3。

质谱分析结果表明,液化气罐底油含有大量的硫醚类化合物,且较多的是二硫醚和三硫醚,基本上看不到轻质石油产品中普遍存在的噻吩类化合物。应用 Nist 谱库检索,确定高含量硫化物主要有甲基异丁基硫醚、二异丁基硫醚、二甲基二硫醚、二异丁基硫醚、二甲基三硫醚、 $C_4$ -(二)硫醚、 $C_5$ -硫醚、 $C_2$ -(四)硫醚、 $C_8$ -(二)硫醚等,以及可能的硫化物  $C_2$ -(五)硫醚、 $C_5$ -苯并硫醇等。硫化物 10~13 受基质干扰较大,仅从质谱图信息难以对其进行结构鉴定。

对硫化物的定量采用面积归一法,结合油样总硫浓度,计算主要硫化物中硫元素的质量浓度,结果列于表 1。4 个油样总硫浓度均超过  $1 \times 10^4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,远高于液化气和汽油产品,说明硫化物在罐底油中容易被富集。由于每个罐的使用环境,液化气充装时间及频率等因素存在极大的随机性,几个样品中总硫及单体硫化物的组成随气罐启用时间变化规律并不明显。罐底油中高浓度含硫化化合物的来源及富集动力学有待进一步研究。

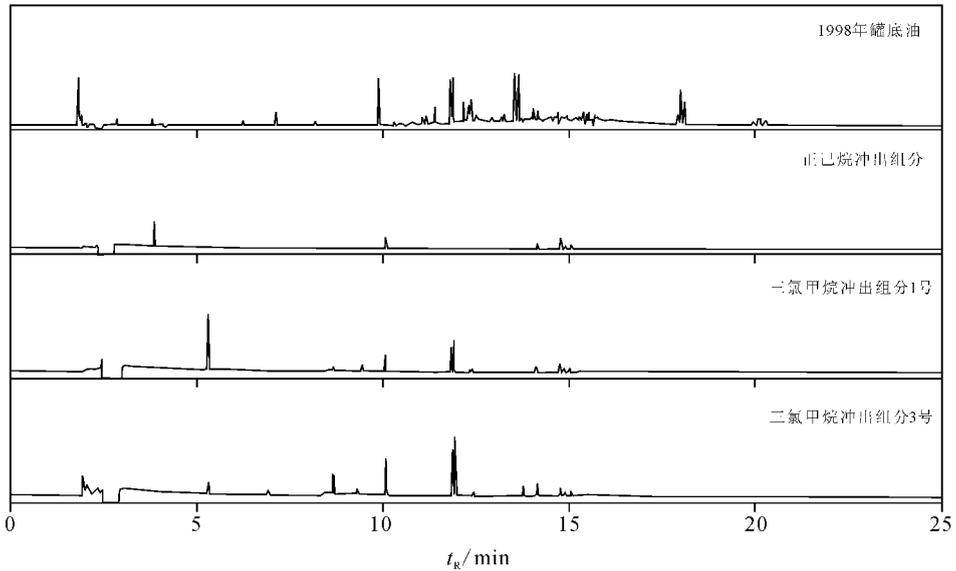


图 1 罐底油组分中硫化物的 PFPD 色谱图

Fig. 1 PFPD chromatograph of sulfur compounds in LPG heavy oil and its sub fraction

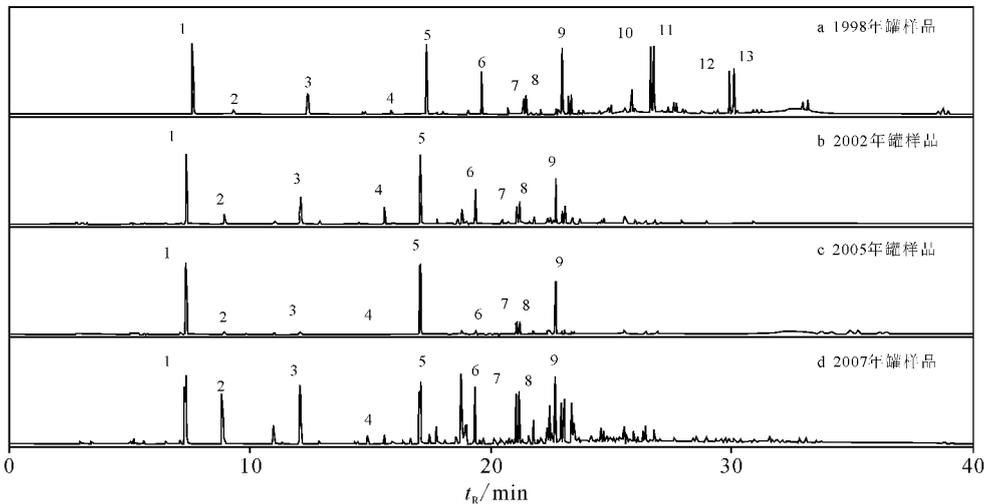


图 2 罐底油 PFPD 色谱图

Fig. 2 The PFPD chromatogram of LPG heavy oil

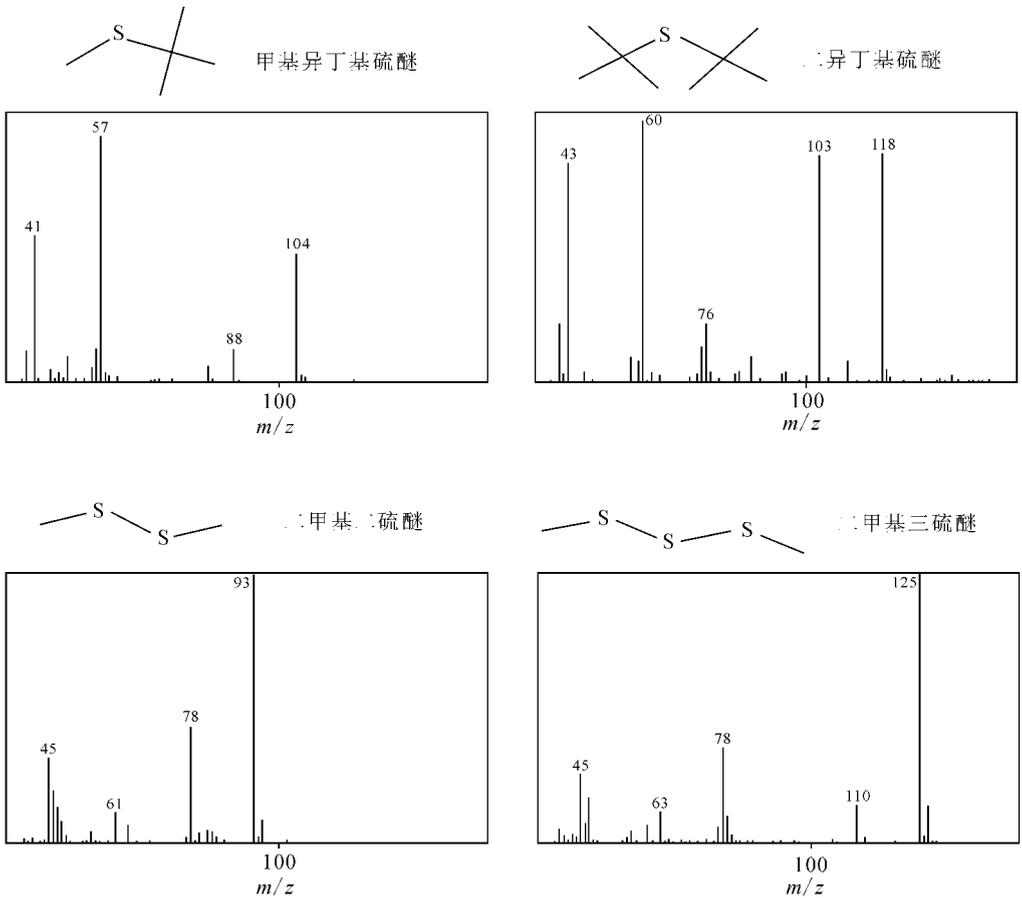


图 3 典型的硫化物质谱图

Fig. 3 Typical mass spectrometries of sulfur compounds in LPG heavy oil

表 1 液化气罐底油硫化物的含量

Table 1 The content of sulfide compounds in LPG

序号	化合物名称	a/(mg · L <sup>-1</sup> )	b/(mg · L <sup>-1</sup> )	c/(mg · L <sup>-1</sup> )	d/(mg · L <sup>-1</sup> )
1	甲基异丁基硫醚	2 911.15	2 190.4	2 467.32	768.74
2	二异丁基硫醚	187.6	259.2	74.82	383.18
3	二甲基二硫醚	1 075.35	928	81.78	497.42
4	二异丁基硫醚	120.6	347.2	13.92	33.32
5	二甲基三硫醚	2 629.75	2 011.2	2 141.94	643.79
6	C <sub>4</sub> -(二)硫醚	1 152.4	632	83.52	316.54
7	C <sub>5</sub> -硫醚	361.8	312	252.3	265.37
8	C <sub>5</sub> -硫醚	586.25	388.8	271.44	286.79
9	C <sub>2</sub> -(四)硫醚	1 946.35	870.4	1 108.38	552.16
10	未知物	2 050.2	—	—	—
11	未知物	2 425.4	—	—	—
12	未知物	1 152.4	—	—	—
13	未知物	1 457.25	—	—	—

注: 1) 浓度数据为硫化物中硫元素的质量浓度;

2) 序号与图 2 编号一致。

## 4 结 论

(1)改进后的硅胶/铝化钼配位色谱法适用于液化气罐底油中硫化物的分离,该分离方法可以改善硫化物分离富集的效果,提高硫化物富集的纯度。

(2)石油液化气罐底油中主要存在链状硫醚类化合物。硫化物中主要由分子中含 1~3 个硫原子的硫醚类化合物组成,碳数分布在  $C_2 \sim C_8$  之间,并且随放置时间而增长。在色谱图中没有检测到噻吩类化合物。

### 参考文献:

- [1] 李艳艳,刘 宁,郑锦诚,等. 液化气中硫化物形态分布的研究[J]. 石油炼制与化工, 2005,(2): 57-62.
- [2] 郝雪莲,史 权,徐春明,等. 加拿大合成原油减压馏分油及其催化裂化液体产物中含硫化物分析[J]. 燃料化学学报, 2007,(1):36-40.

- [3] 梁咏梅,史 权. 利用大口径毛细管气相色谱法测定液化气中的含硫化合物[J]. 分析测试学报, 2000,(4):63-64.
- [4] MASAHARU N. Aromatic sulfur compounds other than condensed thiophenes in fossil fuels. Enrichment and identification [J]. Energy & Fuels, 1988,2:214-219.
- [5] SCHADE T, ROBERZ B, ANDERSSON J T. Polycyclic aromatic sulphur heterocycles in desulfurized diesel fuels and their separation on a novel palladium(II)-complex stationary phase[J]. Polycyclic aromatic compounds, 2002, 22:311-320.
- [6] 鄢小琳,史 权,徐春明,等. 俄罗斯减压馏分油中硫化物的分离富集及结构鉴定[J]. 石油大学学报:自然科学版, 2004,(5):108-112.
- [7] 杨永坛,杨海鹰,宗保宁,等. 催化裂化汽油中硫化物的气相色谱-原子发射光谱分析方法及应用[J]. 分析化学, 2003,10(31):1 153-1 158.

=====  
(上接第 212 页)

## 3 结 论

本实验室成功自制国内首台电子轰击离子源垂直引入飞行时间质谱仪,并检测了室内空气成分。由于采用了垂直引入方式,双场加速和双场反射以及多个透镜系统,使得分辨率达到 2 000,仪器校正所得质量精度优于  $4 \times 10^{-5}$ ,适用于空气中小分子的研究和气体直接定性等研究。

优化主要参数,提高仪器的灵敏度和稳定性,实现非定量分析,可以更好的应用于特定环境中,如工业过程控制、环境分析、毒气泄漏等。对气体进行实时在线监测,并尝试将其作为气相色谱仪的检测器,这将是进一步研究的重点。

致谢:感谢俄罗斯科学院能源问题研究所 Vjachslav Kozlovskiy 博士和 Vladislav V. Zelevnov 博士在工作中给予的帮助。

### 参考文献:

- [1] AMIRAV A, FIALKOV A, GORDIN A. Improved electron ionization ion source for the detec-

tion of supersonic molecular beams[J]. Review of scientific instruments, 2002,73(8):2 872-2 876.

- [2] 季 欧. 质谱分析法:上册 [M]. 北京:原子能出版社,1978:17-56.
- [3] GUO C J, HUANG Z X, GAO W, et al. Combining capillary with radio-frequency-only quadrupole as an interface for a home-made time-of-flight mass spectrometer[J]. European Journal of Mass Spectrometry, 2007,13(4):249-257.
- [4] 粘慧青,黄正旭,郭长娟,等. 大气压基质辅助激光解析离子源高分辨飞行时间质谱仪的研制[J]. 现代科学仪器, 2007,(5):46-50.
- [5] CHEN Y H, GOIN M, FUHRER K, et al. Orthogonal electron impact source for a time-of-flight mass spectrometer with high mass resolving power [J]. Int J Mass Spectrom, 1999,185:221-226.
- [6] BERKOUT V D, COTTER R J, SEGERS D P. Miniaturized EI/Q/oa TOF mass spectrometer [J]. J Am Soc Mass Spectrom, 2001, 12 (6): 641-647.
- [7] 许胜国. 热电子轰击气体离子源若干结构与工艺问题[J]. 质谱学报, 1993,15(2):42-54.