

俄罗斯直馏汽油中硫化物的组成分析

杨淑清¹, 柯 明¹, 史 权¹, 彭洪湃²

(1. 中国石油大学重质油国家重点实验室, 北京 102249; 2. 中国石油吉林石化分公司, 吉林 吉林 132021)

摘要:采用 PdCl_2 配位色谱法分离富集俄罗斯直馏汽油中的硫化物, 用气相色谱-脉冲火焰光度检测器 (GC/PFPD) 与气相色谱-质谱 (GC/MS) 联用法对其中单体硫化物的结构进行研究, 对直馏汽油中的硫化物采用面积归一法进行定量。结果表明, PdCl_2 配位色谱法是分离富集直馏汽油中硫化物的有效手段, 鉴定出直馏汽油中含有四氢噻吩和四氢噻喃类硫化物, 并检出了 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 的环硫醚系列。

关键词:俄罗斯直馏汽油; 硫化物; 配位色谱

中图分类号: O 657. 63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2008)05-306-05

Identification of Sulfides in Russia Straight-run Gasoline

YANG Shu-qing¹, KE Ming¹, SHI Quan¹, PENG Hong-pai²

(1. State Key laboratory of Heavy Oil in China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China;

2. PetroChina Jilin Petrochemical Company, Jilin 132021, China)

Abstract: The sulfides in straight-run gasoline of Russia were employed to separate, enrich and evaluate by the ligand-exchange column chromatography using silica gel impregnated with palladium chloride. The concentrated sulfides were identified by GC/PFPD and GC/MS. Major sulfides were quantified by area normalization method. The result shows that the ligand-exchange column chromatography is an effective method to separate sulfides in light oil. The sulfides in straight-run gasoline are mainly alkyl tetrahydrothiophene and alkyl tetrahydrothiopyran, and cyclosulfuricethers of $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ are identified.

Key words: straight-run gasoline of Russia; sulfides; ligand-exchange column chromatography

详细了解直馏汽油中的硫化物形态和含量对优化工艺操作条件是非常重要的。但直馏汽油中的硫化物组成复杂, 且含量比较低, 又有烃组分干扰, 所以对硫化物的分析仅靠仪器方法来鉴定较为困难。通常的做法是对汽油样品进行

预处理, 使硫化物从混合烃体系中分离出来, 再通过仪器进行分析。

配位色谱法是一种有效的硫化物分离方法^[1-3], 本工作利用 Pd^{2+} 与含硫化合物的配位交换性质, 分离富集直馏汽油中的硫化物, 然后用

收稿日期: 2008-01-17; 修回日期: 2008-04-22

作者简介: 杨淑清 (1974~), 女 (汉族), 内蒙古人, 博士研究生, 从事离子液体的应用及硫化物的分析研究。

E-mail: ysqjane@163.com

通信作者: 柯 明 (1963~), 男 (汉族), 安徽人, 教授, 从事清洁燃料的生产研究。E-mail: keming698@sohu.com

毛细管气相色谱-脉冲火焰光度检测器(GC/PFPD)与气相色谱-质谱(GC/MS)等方法研究单体硫化物的结构。

GC/PFPD是硫化物选择性检测器,具有对硫的线性响应以及响应因子与硫化物的类型无关的特点,适于复杂基质中硫化物的定性^[4-5]。本工作采用该方法测定直馏汽油中硫化化合物的含量。

1 试验部分

1.1 仪器

PHS-10A 数字酸度/离子计;萧山科学仪器厂产品;7000N/S型硫氮分析仪;美国Antek仪器公司产品;3400型色谱仪;美国Varian公司产品;SSQ710型质谱仪;四极杆,美国Finnigan公司产品;SP-3420气相色谱系统;北京分析仪器厂产品;PFPD5380脉冲火焰光度检测器;美国OI公司产品;TJ-912 2.0色谱工作站。

1.2 主要试剂

俄罗斯直馏汽油(初馏点 $\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$):俄罗斯西西伯利亚托姆斯克油田,取自哈尔滨炼油厂,经实沸点蒸馏所得;硅胶:青岛海洋化工厂分厂产品;氯化钯、二乙胺、正己烷、三氯甲烷均为分析纯;北京益利精细化学品有限公司产品;噻吩、2-甲基噻吩、3-甲基噻吩、二乙基硫醚、正丁硫醇均为分析纯。

1.3 试验条件

1.3.1 GC/PFPD 色谱条件 色谱柱:DB-1 石英毛细柱($60\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$);升温程序: $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持5 min,以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持15 min;载气(N_2)流速 $1.7\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;压力 2.0 MPa ;进样量 $0.6\text{ }\mu\text{L}$;分流比 $100:1$ 。

1.3.2 GC/MS 色谱条件:BPX35 色谱柱($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$);升温程序: $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持2 min,以 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持20 min;质谱条件:电子轰击(EI)离子源;电子能量 70 eV ;传输线温度 $275\text{ }^{\circ}\text{C}$;离子源温度 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$;质量扫描范围 $m/z\ 35\sim 500$,扫描周期1 s。

1.4 试验方法

1.4.1 标准溶液的配制 选择噻吩、乙基硫醚、正丁硫醇等硫化物为标准物,用正己烷为溶剂配制标准溶液。

1.4.2 氯化钯/硅胶色谱柱的制备 将 2 g 氯

化钯溶于去离子水中配成水溶液, 40 g 硅胶倒入其中,快速混匀;将烧杯置于电炉上慢慢烘烤,不断搅拌,蒸干水分,使氯化钯均匀分布在硅胶表面,控制加热速度,防止过热,待基本干燥后,置于马弗炉内,于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 培烧24 h;将烧好的硅胶放于干燥器冷却至室温,备用。

1.4.3 硫化物配位色谱分离 将 5 g PdCl_2 /硅胶装入色谱柱中,用 20 mL 正己烷润湿色谱柱,取 1 g 油样加到柱上,待油样与硅胶柱上表面刚好齐平时,用少量硅胶覆盖。加入正己烷冲洗饱和份,每 10 mL 接一个馏分,并进行色谱分析,当检测到馏出组分中开始出现芳香烃后停止加正己烷;然后用 $V(\text{正己烷}):V(\text{三氯甲烷})=1:1$ 的混合溶剂冲洗芳香份和含硫化物,每 5 mL 接一个馏分,测定每个馏分的总硫含量,将含硫馏分合并、浓缩,加入少量二乙胺进行色谱分析。

2 结果与讨论

2.1 配位交换色谱法的原理

许多阳离子,如 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Pd^{2+} 能与具有孤对电子的中性分子,如硫醚、胺类、醇类等形成配位体,但所形成的络合物具有不同程度的稳定性。 Pd^{2+} 与硫化物络合后可按不同类型显不同颜色,不同类型的硫化物与 Pd^{2+} 的配位能力不同,这种不同的配位能力表现在 PdCl_2 /硅胶柱上的保留时间不同,硫醚与 Pd^{2+} 的配位能力最强,然后是噻吩,芳香烃最弱。

2.2 分离条件的优化

以DB-1色谱柱作为分离柱,硫化物混合标样为试样,考察了流速、分流比、柱温、进样量等条件对分离的影响。柱初温越低,分离度越高。分流比和进样量影响各组分的检测限量,根据硫含量大小选择合适的进样量和分流比。

2.3 直馏汽油的液相柱色谱分离效果

氯化钯配位色谱法是一种分离石油重质馏分油中含硫多环芳烃的有效方法,该方法的一般分离流程是先分离出富含硫化物的石油芳烃,然后从芳烃馏分中分离出含硫化物。本工作研究对象沸点很低,用一般柱色谱法分离芳烃会使轻质芳烃及含硫化物大量损失,因此直接对汽油进行氯化钯/硅胶色谱分离,得到的硫化物样品中含有较多杂质。

采用氯化钯/硅胶配位色谱法对俄罗斯直馏

汽油中的硫化物进行分离,可以看出,通过 PdCl_2 配位交换色谱可以分离富集直馏汽油中

的大部分硫化物。直馏汽油和分离出的硫化物的 PFPD 谱图示于图 1。

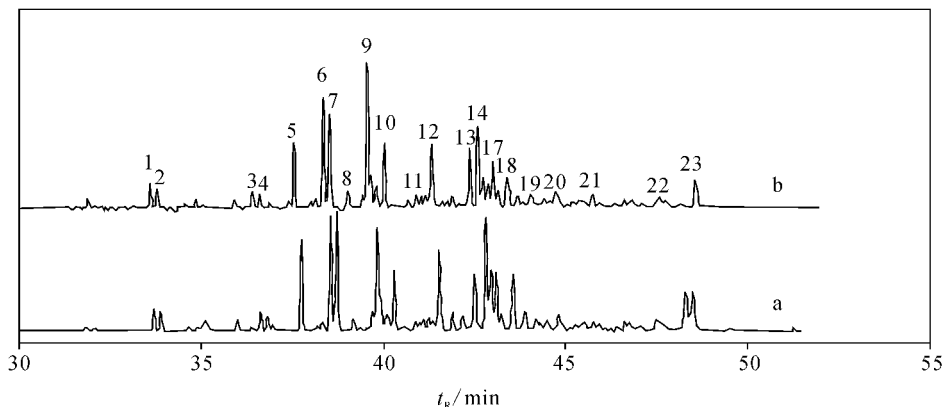


图 1 硫化物的 PFPD 色谱图

a. 分离所得的硫化物;b. 直馏汽油中的硫化物

Fig. 1 PFPD chromatogram of sulfides

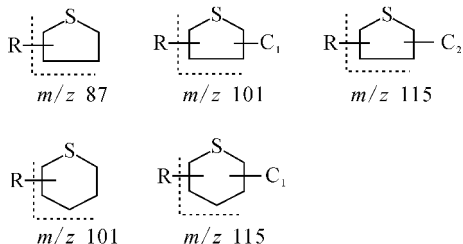
a. Concentrated sulfides; b. Sulfides of straight-run gasoline

2.4 俄罗斯直馏汽油中的硫化物结构鉴定

俄罗斯直馏汽油中的总硫含量为 $50.69 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,在其中加入汞,没有出现颜色变化,油样中不含或含有极微量的元素硫^[6]。加入硫酸铜没有出现黄色沉淀,说明油样中没有硫化氢存在。

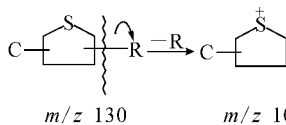
采用 GC/PFPD 和 GC/MS 联用法对硫化物的结构进行鉴定,总离子流图和质量色谱图示于图 2,主要鉴定出烷基取代的四氢噻吩和四氢噻喃类硫化物。

单烷基取代的四氢噻吩易发生 α 断裂形成 m/z 87 为基峰的质量碎片,随着环上取代基碳数的增加,产生 m/z $87+14n(n=0,1,2\cdots)$ 系列。但当四氢噻吩母环上有两个取代基时,其碎片基峰为 m/z $101+14m(m=0,1,2\cdots)$,与烷基四氢噻喃的特征离子相同,在质量色谱图上难以区分,同时烷基四氢噻喃类化合物也产生 m/z 87 碎片,因此这两类化合物有时难以准确鉴定。如:

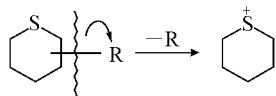


直馏汽油中硫化物的形态比较复杂,经过分离和富集后,由质量色谱图可以很清晰地看出四氢噻吩和四氢噻喃类硫化物的存在。

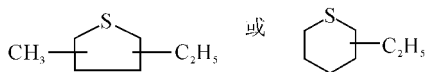
总离子流图中 1# 色谱峰对应的质谱图示于图 3,分子离子为 m/z 130,基峰离子为 m/z 101,推测可能发生了如下所示的断裂:



即侧链发生 α 断裂,按“最大烷基丢失”规则得到碎片 m/z 101,或者发生如下断裂:



它们的结构可以表示为:



2.5 硫化合物在脉冲火焰光度检测器上的线性响应和重复性

以分别含有 1、2、5、10、50、100 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 噻吩硫,二乙基硫醚硫,正丁硫醇硫,2-甲基噻吩硫,四氢噻吩,四氢噻喃硫的标准溶液作为试样进行线性响应和重复性测定。在所选用的色谱条件下,单体硫化物中硫的线性范围为 1~100 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在线性范围内,响应信号的平方根与

硫化物的含量有较好的线性关系,与硫化物的种类无关。

在色谱条件下,选择单体硫化物中硫的浓度为 $50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的标准溶液进行色谱重复性试验。除二苯并噻吩外,其余硫化物标样重复性试验的相对标准偏差均小于 5%,因此,可以用气相色谱-脉冲火焰光度检测器对油品中的单体硫化物进行定量分析。

2.6 俄罗斯直馏汽油中硫化物的定量分析

按照 GB/T1792-88 测定油样中硫醇的含量,在滴定的过程中没有出现电位突跃。按照 SH/T0174 对俄罗斯直馏汽油进行博士试验,结果显示博士试验通过。综合两者实验结果,得出硫醇硫的含量低于 $3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ [6]。

用面积归一法定量俄罗斯直馏汽油中单体硫化物的硫含量,分析结果列于表 1。

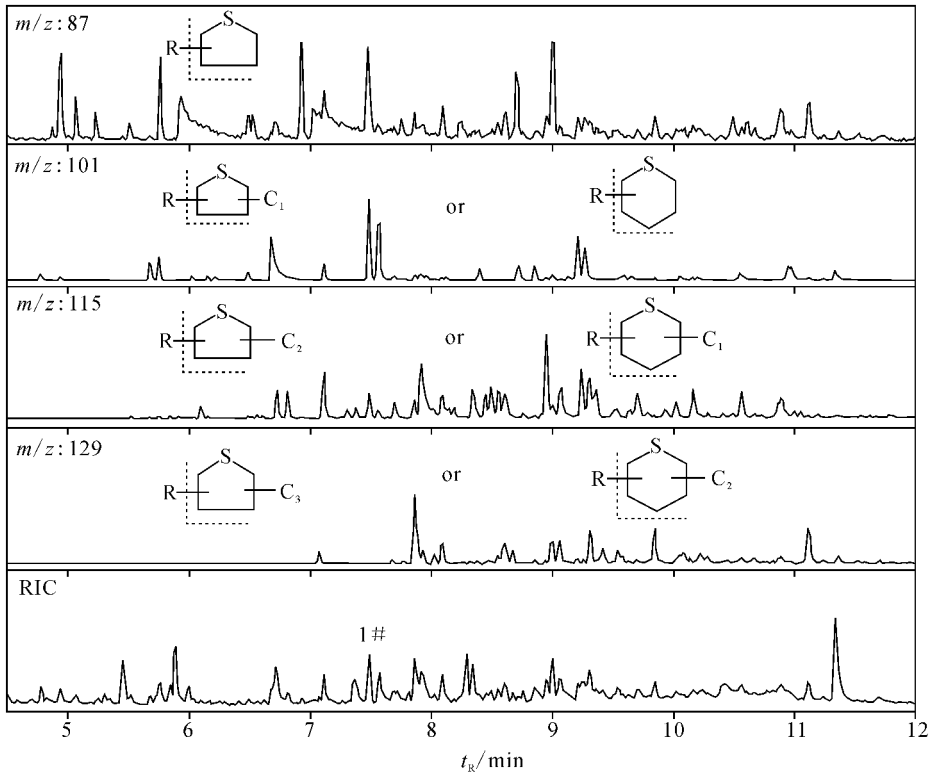


图 2 环硫醚的总离子流图和质量色谱图

Fig. 2 Total ion chromatogram and mass chromatograms of cyclosulfuricethers

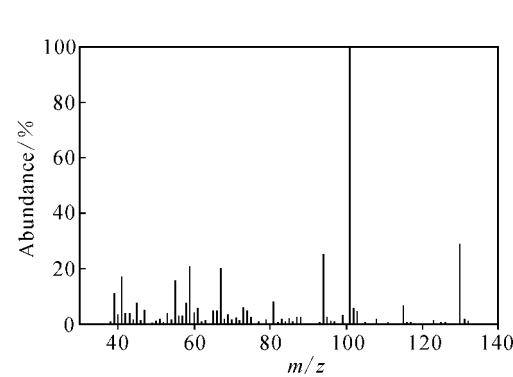


图 3 1# 色谱峰对应的质谱图

Fig. 3 Mass spectrum of 1# chromatographic peak

3 结 论

俄罗斯直馏汽油的总硫含量为 $50.69\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$;博士实验通过;硫醇硫的含量小于 $3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

使用氯化钯-配位交换色谱法分离俄罗斯直馏汽油中的含硫化合物,将结构不同的硫化物按照色谱柱上的保留时间不同,富集在不同的组分中,从而达到分离的目的。质谱鉴定出直馏汽油中含有四氢噻吩和四氢噻喃类硫化物,检出了 $\text{C}_6\sim\text{C}_{10}$ 的环硫醚系列。

表 1 俄罗斯直馏汽油中单体硫化物的分布

Table 1 Distribution of sulfides in straight-run gasoline of Russia

峰号	相对分子质量	分子式	硫含量 /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	峰号	相对分子质量	分子式	硫含量 /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
1	116	C ₆ H ₁₂ S	1.14	13	158	C ₉ H ₁₈ S*	2.60
2	116	C ₆ H ₁₂ S	0.90	14	144	C ₈ H ₁₆ S*	3.26
3	130	C ₇ H ₁₄ S	1.03	15	158	C ₉ H ₁₈ S*	1.78
4	130	C ₇ H ₁₄ S	1.10	16	158	C ₉ H ₁₈ S*	2.28
5	130	C ₇ H ₁₄ S	2.40	17	144	C ₈ H ₁₆ S*	2.21
6	130	C ₇ H ₁₄ S	2.10	18	144	C ₈ H ₁₆ S*	1.34
7	130	C ₇ H ₁₄ S	2.57	19	158	C ₉ H ₁₈ S*	1.05
8	130	C ₇ H ₁₄ S*	0.90	20	158	C ₉ H ₁₈ S*	1.33
9	144	C ₈ H ₁₆ S*	4.34	21	158	C ₉ H ₁₈ S*	1.05
10	144	C ₈ H ₁₆ S*	2.34	22	172	C ₁₀ H ₂₀ S*	1.38
11	144	C ₈ H ₁₆ S*	1.33	23	172	C ₁₀ H ₂₀ S*	1.78
12	144	C ₈ H ₁₆ S*	1.78				

注：* 指该化合物为四氢噻吩或四氢噻喃类硫化物

参考文献：

[1] 朱根权, 夏道宏, 阙国和. 重质馏分油中硫化物分离富集方法的研究进展[J]. 石油大学学报: 自然科学版, 2000, 24(3): 112-116.

[2] NISHIOKA M, CAMPBELL R M, LEE M L, et al. Isolation of sulphur heterocycles from petroleum-and coal-derived materials by ligand exchange chromatography[J]. Fuel, 1986, 65(2): 270-273.

[3] ANDERSSON J T. Retention properties of a palladium chloride/silica sorbent for the liquid chromatographic separation of polycyclic aromatic sulfur heterocycles[J]. Anal Chem, 1987, 59(17): 2 207-2 209.

[4] 龙义成, 郎纫赤, 陆婉珍. 重质馏分油中硫化物的分析[J]. 石油学报: 石油加工, 1990, 6(2): 89-94.

[5] 杨永坛. 气相色谱-原子发射光谱联用技术在石油馏分硫化物类型分布中的应用研究[R]. 北京: 石油化工科学研究院, 2001.

[6] 刘长久, 张广林. 石油和石油产品中非烃化合物[M]. 北京: 中国石化出版社, 1991: 143.