分析测试

# 石油加工物料中硫化物的形态分析

冷志光[1],徐秀红[1,2],唐建光[1]
(1.中国石化上海石油化工股份有限公司 化工研究所,上海 200540;
2.拜耳(上海)聚氨酯有限公司,上海 201506)

[摘要] 用气相色谱-原子发射光谱联用技术对多套石油加工装置的98个进出口的物料中硫化物的形态分布进行了研究。分别建立了汽油类、柴油类、水样和气体试样的色谱分离条件,以多种方法对物料中的硫化物进行定性;分别以噻吩和 $H_2S$ 为标准试样,用外标法进行了定量。实验结果表明,当硫的质量浓度小于 120 mg/L 时,硫的质量浓度与峰面积呈良好的线性关系,相关系数达 0.998,汽油试样中 5个主要硫化物测定的相对标准偏差均小于 4%,噻吩标准试样的测定回收率为 96.2%～101.6%,检出限为 0.1 mg/L。基本掌握了有关进出口物料中硫化物的形态和含量。该方法可用于分析石油加工过程中的各物料中硫的形态和含量。

[关键词] 石油加工;物料;硫化物;分析;气相色谱;原子发射光谱
[文章编号] 1000-8144(2009)01-0090-08 [中图分类号] TQ 014 [文献标识码] A

## Analysis of Sulfur Compounds in Petroleum Processing Fraction

Leng Zhiguang[1], Xu Xiuhong[1,2], Tang Jianguang[1]
(1. Institute of Chemical Engineering, SINOPEC Shanghai Petrochemical Co., Ltd, Shanghai 200540, China;
2. Bayer Polyurethanes (Shanghai) Co. Ltd, Shanghai 201506, China)

**[Abstract]** Sulfur contents in 98 petroleum processing fractions were determined by means of gas chromatography-atomic emission detector (GC-AED). The relevant chromatographic determination conditions for gasoline, diesel oil, water sample and gas sample were established. In quantitative determinations of sulfur contents in various fractions, thiophene and hydrogen sulfide were taken as standards by external calibration. The linear range was below 120 mg/L, and the correlation coefficient was 0.998. Relative standard deviations of determinations for 5 main sulfur compounds in gasoline are less than 4%. The recovery rates of thiophene in gasoline were in range of 96.2%-101.6%. Detection limit for sulfur is 0.1 mg/L under chosen conditions. Determination method of sulfur compounds in petroleum processing fractions is developed. The method can be reliably used to identify and determine the quantities of sulfur components in petroleum processing fractions.

**[Keywords]** petroleum processing; fraction; sulfur compound; analysis; gas chromatography; atomic emission spectroscopy

中国石化上海石油化工股份有限公司加工的原油基本上为进口原油,其中绝大部分的原油含有硫。石油来源不同,石油加工工艺不同,物料中硫的形态和含量也有很大的差别。石油加工过程中硫的存在,对装置的正常运转、产品质量、环境保护等均有极大的影响。近年来,国内对含硫原油的加工、设备防腐、脱硫技术的改进进行了大量的研究工作[1～4]。弄清楚原油加工过程中生产装置各进出口的物料中硫的形态和分布,对于确保生产装置的安、稳、长、满、优运行,加工过程中脱硫技术的评价和确保产品的质量具有重要的意义。

[收稿日期] 2008-08-14; [修改稿日期] 2008-10-14。
[作者简介] 冷志光(1953—),男,江苏省泰县人,大学,高级工程师,电话 021-57943800-33271,电邮 lzg50@yahoo.com.cn。
[基金项目] 中国石化上海石油化工股份有限公司科技研发项目(04024)。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

油品及产品中硫含量的测定方法有多种,如微库仑法、氧弹法、管式炉法、灯硫法、X射线荧光光谱法、紫外荧光法、能量色散 X射线荧光光谱法等[5]。但它们只能测定总硫或某一类型硫的含量,无法分辨硫化物的形态。

要分辨石油加工物料中各种硫化物的形态、进行定性定量测定,最有效的方法是采用气相色谱 - 选择性检测器联用的方法。气相色谱 - 原子发射光谱 (GC - AED)联用仪将毛细管气相色谱的高分离性能与原子发射光谱的选择性好、灵敏度高的性能结合在一起,可用于分析石油加工物料中的硫化物的形态[6]。国内外学者采用各种方法来研究汽油、柴油等油品中硫化物的形态,获得了重要成果[7~13],但未见对整个原油加工过程的物料中硫化物形态的研究报道。

本工作采用 GC - AED 联用法,对中国石化上海石油化工股份有限公司常减压、芳烃联合装置,以及柴油加氢、航煤临氢、加氢裂化、催化裂化、汽油精制、干气液化气精制等装置的 98个进出口物料中的硫化物的组成及含量进行了分析。建立了汽油类、柴油类、水样、气体试样的色谱分离条件。研究结果可为改进装置的脱硫技术、研究原油加工过程中装置进出口物料中硫的形态变化等提供分析依据。

## 1　实验部分

### 1.1　仪器

GC6890型气相色谱仪:美国 Agilent公司,分流 /不分流进样器; G2350型原子发射光谱检测器:德国 JAS公司; Agilent GC Chemstation A. 10. 02化学工作站; PONA 毛细管色谱柱: 50 m ×0. 2 mm × 0. 5 μm。

### 1.2　试样

根据各装置进出口物料试样的组成、相态等,原料可分成汽油类、柴油类、酸性水样和气体试样 4类。标准试样:二硫化碳、噻吩、乙硫醇、2 - 甲基噻吩、3 - 甲基噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩均为分析纯;体积分数为 1%的 $H_2S$气体标样。

### 1.3　分析条件

#### 1.3.1　色谱条件的确定

为尽可能使试样中的组分分离开,减少碳元素对硫元素的干扰,提高硫检测的准确性,选择较低的初始柱温、较缓慢的升温速率、较高的最终温度,且根据不同的试样采取相应的色谱条件。具体如下。

汽油类:汽油中的烃类组分和硫化物的沸点较低。设置初始柱温为 30 ℃,以 2 ℃/min的速率升至 170 ℃; 进样温度 240 ℃; 载气为氦气,流量 0. 7 mL /min,分流比 100 ∶1;进样量 1. 0 μL。在此条件下,硫的检测限达 0. 1 mg/L。

柴油类:柴油中的烃类组分和硫化物的沸点较高,组分较多。设置初始柱温为 120 ℃,以 2 ℃/min 的速率升至 340 ℃,保持 10 min;进样温度 350 ℃;其余条件同汽油类的条件。

水样:多数水样为酸性,试样中主要的硫化物为 $H_2S$及低沸点的硫化物。设置初始柱温为 30 ℃,以 2 ℃/min的速率升至 150 ℃;其余条件同汽油类的条件。

气体试样:气体试样中的硫化物主要为 $H_2S$。设置初始柱温为 30 ℃,保持 5 min后,以 20 ℃/min 的速率升至 150 ℃,保持 4 min;进样温度 240 ℃;载气为氦气,流量 0. 7 mL /min,分流比为 5 ∶1;进样量 1. 0 mL。

#### 1.3.2　AED 检测条件

硫检测通道 181 nm;反应气为氢气 (140 kPa)和氧气 (280 kPa),纯度均大于 99. 99%;光谱吹扫气为氮气,纯度大于 99. 999%,流量 400 mL /min;数据采集速率 5 Hz。腔体和传输线的温度为:汽油 250 ℃、柴油 340 ℃。

### 1.4　硫化物的定性分析

各物料中硫化物的种类较多,采用与含硫化物标准试样进行对照,利用带有中心切割系统 (二维色谱)的 GC - MS联用方法及保留时间、相对保留值、保留指数与文献对照等多种方法进行定性分析。

### 1.5　硫化物的定量分析

#### 1.5.1　精密度

在选定的分析汽油的色谱条件下,对精制汽油产品 SF - 306物料中含量相对较大的 5种硫化物进行平行测定,实验结果见表 1。由表 1可见,这 5种硫化物的峰面积的相对标准偏差 (RSD)均小于 4%。

#### 1.5.2　校正因子

由于 GC - AED 对硫的响应与硫化物的结构和种类无关,因此在定量分析时,对于液体试样,用噻吩配制标准试样;对于气体试样,以体积分数 1%的 $H_2S$为标准试样,分别求取校正因子,以外标法定量分析试样中各种硫化物的硫含量。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 1 SF - 306物料中主要硫化物的精密度 (n = 6)

Table 1 Precision test of main sulfur compounds in refining gasoline fraction (SF-306 fraction) (n = 6)

| Compounds | Thiophene | 2-Methylthiophene | 3-Methylthiophene | 2, 3-Dimethylthiophene | Benzothiophene |
|---|---|---|---|---|---|
| Average peak area | 89.82 | 112.16 | 94.96 | 67.76 | 177.58 |
| SD | 3.34 | 3.48 | 2.53 | 2.34 | 6.69 |
| RSD, % | 3.72 | 3.10 | 2.66 | 3.46 | 3.77 |

SD: standard deviation; RSD: Relative standard deviation.

在本实验中配制硫质量浓度为 0～120 mg/L的噻吩正庚烷标准试样,绘制标准曲线,得到硫的质量浓度 ρ与峰面积 A的线性方程: ρ = 0.3008A - 1.004,相关系数为 0.998。表明在此范围内硫的质量浓度与峰面积呈较好的线性关系。

1.5.3 回收率

在 SF - 306物料中分别加入一定量的噻吩标准试样,测定试样的回收率,结果见表 2。由表 2可见,回收率为 96.2%～101.6%,表明测定结果准确可靠。

表 2 回收率实验

Table 2 Recovery experiment

| No. | ρ(Thiophene) / (mg·L$^{-1}$) | | Recovery rate, % |
|---|---|---|---|
| | Added | Found | |
| 1 | 32.2 | 32.7 | 101.6 |
| 2 | 70.9 | 68.2 | 96.2 |
| 3 | 127.5 | 124.4 | 97.6 |

由于仪器条件的影响,测定灵敏度可能会有所变化,所以实验过程中应经常测定标准试样的回收率来验证测定结果的准确性,必要时予以校正。

1.5.4 检测限

经实验发现,在分离良好的情况下,信噪比 (S/N)为 3时,噻吩标样中硫的检测限可达 0.1 mg/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 1#炼油汽油精制单元

1#炼油联合装置汽油精制单元以催化裂化汽油 (SF - 301物料)为原料,经脱硫、沙滤后得到精制汽油产品 (SF - 306物料)。对该装置的 4个进出口物料中的硫化物进行定性和定量分析。SF - 301和 SF - 306物料的典型硫响应色谱见图 1,汽油物料中硫化物的组成及含量见表 3。由表 3可见,汽油物料中硫化物主要为硫醇、硫醚、二硫化碳、噻吩类含硫化物。SF - 301物料中硫醇、二硫化碳等活性硫化物中硫的含量为总硫含量的 25%～32%,精制后 SF - 306物料中硫的总质量浓度从 380 mg/L左右降至 150 mg/L左右,硫醇等活性硫化物的含量减少, $C_4$以下的活性硫化物基本脱除干净。SF - 306物料中,二乙基二硫醚的含量增加明显,占总硫含量的 20%左右,这可能是由脱硫过程中乙硫醇等活性硫化物经反应生成二乙基二硫醚所致。

### 2.2 柴油加氢装置

2.2.1 2#炼油 1.2 Mt/a柴油加氢装置

1.2 Mt/a柴油加氢装置以常减压直馏柴油 (SH - 400物料)、焦化汽油和焦化柴油为原料,经加氢、高低分离器脱出 $H_2S$后进入产品分馏塔,塔顶得到粗汽油馏分,塔底得到精制柴油馏分。对装置 7个进出口的物料中硫化物的形态进行分析。

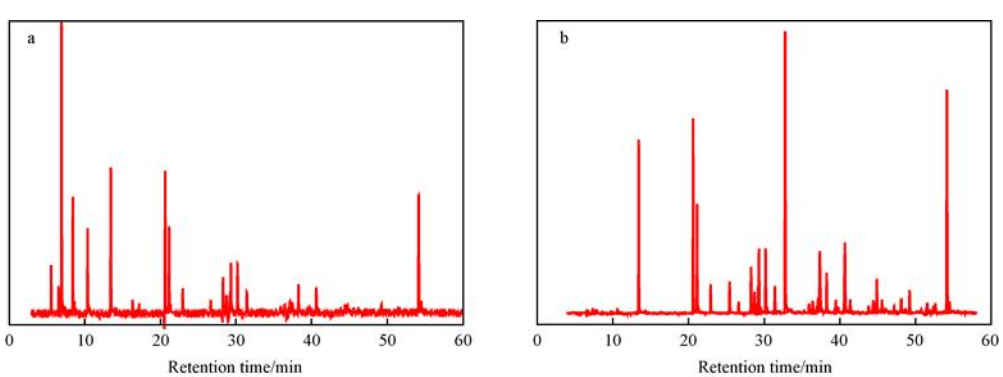


图 1 SF - 301(a)和 SF - 306(b)物料的硫响应色谱

Fig. 1 Chromatograms of sulfur compounds in fluidized catalytic cracking gasoline fraction (SF-301) (a) and purified gasoline fraction SF-306(b).

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 3　汽油物料中的硫化物的组成及含量

Table 3　Composition and contents of sulfur compounds in gasoline fraction

| No. | Retention time/min | Sulfur compound | ρ(S) /(mg · L⁻¹) SF-301 | ρ(S) /(mg · L⁻¹) SF-306 | No. | Retention time/min | Sulfur compound | ρ(S) /(mg · L⁻¹) SF-301 | ρ(S) /(mg · L⁻¹) SF-306 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 4.76 | Hydrogen sulfide | — | — | 26 | 31.65 | 3,3-Dimethyltetrahydrothiophene | 2.8 | — |
| 2 | 5.51 | Methylmercaptan | 3.1 | — | 27 | 31.96 | 2,4-Dimethyltetrahydrothiophene | 3.6 | — |
| 3 | 6.88 | Ethylmercaptan | 47.2 | — | 28 | 32.65 | Diethyldisulfide | 2.8 | 29.9 |
| 4 | 7.84 | Dimethylsulfide | 0.6 | — | 29 | 35.67 | 2-Proylthiophene | 4.2 | — |
| 5 | 8.36 | Carbondisulfide | 11.2 | — | 30 | 36.28 | 3-Proylthiophene | 5.5 | 1.9 |
| 6 | 9.13 | i-Propylmercaptan | — | — | 31 | 36.87 | 2-Methyl-5-ethylthiophene | 4.4 | 1.9 |
| 7 | 10.31 | n-Propylmercaptan | 4.7 | — | 32 | 36.99 | 4-Methyl-2-ethylthiophene | 8.0 | 2.2 |
| 8 | 10.88 | Methylethylsulfide | — | — | 33 | 37.09 | 2-Methyl-4-ethylthiophene | 4.6 | — |
| 9 | 13.35 | Thiophene | 20.8 | — | 34 | 37.33 | $C_7$ sulfide | 12.9 | 8.7 |
| 10 | 13.97 | i-Butylmercaptan | 1.0 | — | 35 | 37.47 | 3-Methyl-4-ethylthiophene | — | — |
| 11 | 15.00 | Diethylsulfide | — | — | 36 | 38.14 | 2,3,5-Trimethylthiophene | 4.2 | — |
| 12 | 16.22 | n-Butylmercaptan | 1.7 | — | 37 | 39.25 | $C_7$ sulfide | 4.8 | — |
| 13 | 19.38 | i-$C_5$ mercaptan | 1.6 | — | 38 | 40.47 | 2,3,4-Trimethylthiophene | 12.7 | 4.4 |
| 14 | 20.56 | 2-Methylthiophene | 21.8 | 14.3 | 39 | 43.65 | $C_4$ thiophene | 2.6 | — |
| 15 | 21.04 | 3-Methylthiophene | 19.2 | 11.5 | 40 | 44.28 | $C_4$ thiophene | 6.0 | 1.6 |
| 16 | 22.82 | Tetrahydrothiophene | 4.9 | 2.6 | 41 | 44.56 | $C_4$ thiophene | 8.6 | 1.9 |
| 17 | 26.49 | 2-Methyltetrahydrothiophene | 3.5 | 1.5 | 42 | 44.78 | $C_7$ sulfide | 2.8 | — |
| 18 | 28.17 | 2(3)-Ethylthiophene | 10.3 | 4.8 | 43 | 45.39 | $C_4$ thiophene | 4.9 | — |
| 19 | 28.60 | 2,5-Dimethylthiophene | 7.1 | 3.1 | 44 | 45.87 | $C_4$ thiophene | 2.2 | — |
| 20 | 29.09 | $C_6$ mercaptan | 5.1 | 2.0 | 45 | 47.03 | $C_7$ sulfide | 3.6 | — |
| 21 | 29.23 | 2,4-Dimethylthiophene | 15.1 | 9.1 | 46 | 47.88 | $C_4$ thiophene | 4.0 | — |
| 22 | 29.32 | $C_6$ mercaptan | 1.6 | 0.9 | 47 | 49.07 | $C_4$ thiophene | 5.8 | 2.6 |
| 23 | 30.07 | 2,3-Dimethylthiophene | 17.3 | 7.3 | 48 | 51.37 | $C_8$ sulfide | 4.0 | 1.6 |
| 24 | 31.15 | $C_6$ mercaptan | — | — | 49 | 53.99 | Benzothiophene | 51.8 | 25.8 |
| 25 | 31.31 | 3,4-Dimethylthiophene | 8.4 | 3.0 | 50 | 60.96 | Methylbenzothiophene | 9.2 | 3.1 |

SH - 400物料中大致含有 110种硫化物,硫的总质量浓度约 1 850 mg/L,硫化物主要为苯并噻吩类硫化物。当 SH - 400物料与焦化汽油、焦化柴油混合后,形成的 SH - 401物料 (加氢原料)中增加了许多含硫的轻组分 (主要为二硫化碳,占增加的硫质量分数的 70%以上,其他还有硫醇、噻吩类硫化物等),硫化物增至 130种,硫的总质量浓度增至 3 g/L 左右。脱 $H_2S$ 汽提塔塔顶的气体试样 (SH - 412物料)中 $H_2S$ 的体积分数高达 12%以上;在产品分馏塔塔底的精制柴油产品 (SH - 413物料)中,含硫化物的种类和含量大大下降,基本为二苯并噻吩类硫化物。测定结果证明,该装置脱硫的效果非常好。

SH - 400, SH - 401, SH - 412, SH - 413物料的硫响应色谱见图 2。SH - 401物料的硫化物组成及含量见表 4。由于 SH - 401物料中的硫化物组分较为复杂,前 36个组分采用测定汽油类的色谱条件定性,后 101个组分采用测定柴油类的色谱条件定性,相同类型的硫化物合并统计并计算含量。

2.2.2　1#炼油 550 kt/a柴油加氢装置

550 kt/a柴油加氢装置以混合的焦化柴油、催化柴油和直馏柴油为原料 (SH - 101物料),经加氢、高低分离器脱除 $H_2S$ 后进入产品分馏塔,塔顶得到粗汽油,塔底得到精制柴油 (SH - 113物料)。取 12个进出口的物料进行硫化物形态分析。结果表明,SH - 101物料中的硫化物较多,硫的质量浓度高达 2 g/L 以上,经加氢、脱硫、高低压分离、脱 $H_2S$ 后,SH - 113物料中的含硫轻组分大大减少,含量仅为 200 mg/L 左右,表明装置的脱硫效果较好,特别是脱除 $H_2S$ 的效果较好。SH - 101和 SH - 113物料的硫响应色谱见图 3。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

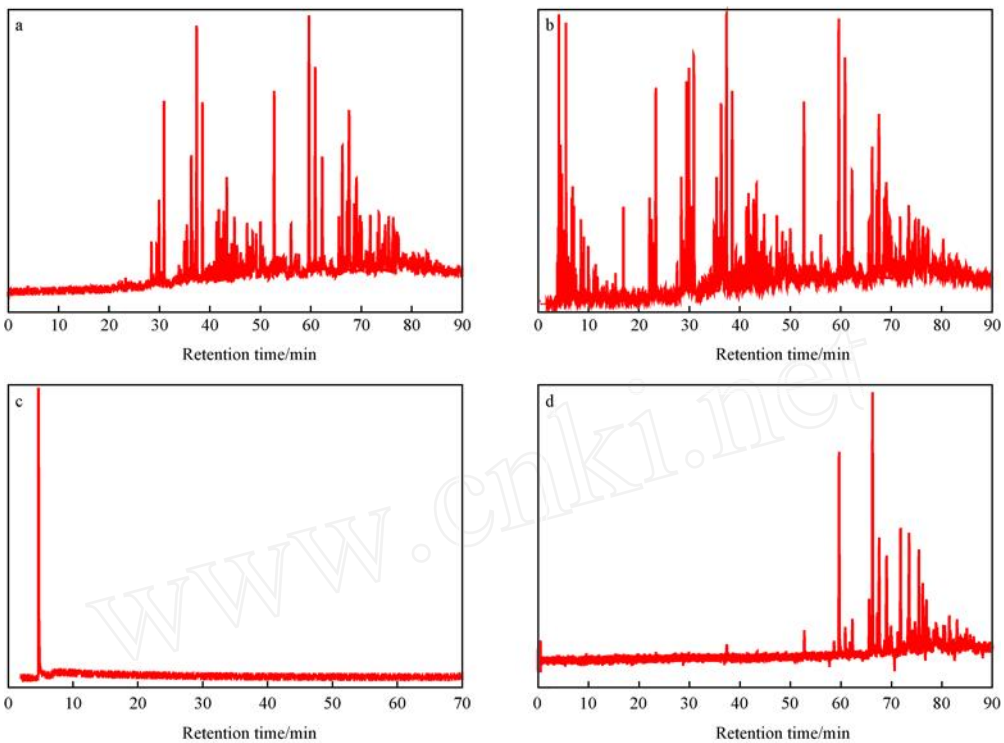


图 2 SH - 400(a), SH - 401(b), SH - 412(c), SH - 413(d)物料的硫响应色谱

Fig. 2 Chromatograms of sulfur compounds in SH-400(a), SH-401(b), SH-412(c) and SH-413(d) fractions.

SH-400: distilled diesel fraction; SH-401: feedstock of 1.2 Mt/a diesel hydrofining plant;

SH-412: top fraction of hydrodesulfurization column; SH-413: refining diesel fraction.

表 4 SH - 401物料中硫化物的组成及含量

Table 4 Composition and contents of sulfur compounds in SH-401 fraction

| No. | Retention time/min | Sulfur compound | ρ(S)/(mg·L$^{-1}$) | No. | Retention time/min | Sulfur compound | ρ(S)/(mg·L$^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 4.76 | Hydrogen sulfide | — | 24 | 38.14 | 2,3,5-Trimethylthiophene | 7.4 |
| 2 | 5.51 | Methylmercaptan | 4.2 | 25 | 40.47 | 2,3,4-Trimethylthiophene | 7.7 |
| 3 | 6.88 | Ethylmercaptan | 16.3 | 26 | 43.65 | $C_4$ thiophene | 4.6 |
| 4 | 8.36 | Carbondisulfide | 759.3 | 27 | 44.28 | $C_4$ thiophene | 6.1 |
| 5 | 10.31 | n-Propylmercaptan | 10.1 | 28 | 44.56 | $C_4$ thiophene | 4.2 |
| 6 | 13.35 | Thiophene | 14.7 | 29 | 44.78 | $C_7$ sulfide | 2.0 |
| 7 | 13.97 | i-Butylmercaptan | 1.4 | 30 | 45.39 | $C_4$ thiophene | 2.6 |
| 8 | 16.22 | n-Butylmercaptan | 5.5 | 31 | 45.87 | $C_4$ thiophene | 2.1 |
| 9 | 20.56 | 2-Methylthiophene | 22.7 | 32 | 47.03 | $C_7$ sulfide | 1.7 |
| 10 | 21.04 | 3-Methylthiophene | 6.3 | 33 | 47.88 | $C_4$ thiophene | 2.9 |
| 11 | 22.82 | Tetrahydrothiophene | 1.6 | 34 | 49.07 | $C_4$ thiophene | 3.5 |
| 12 | 26.49 | 2-Methyltetrahydrothiophene | 4.0 | 35 | 51.37 | $C_8$ sulfide | 4.8 |
| 13 | 28.17 | 2(3)-Ethylthiophene | 12.4 | 36 | 53.99 | Benzothiophene | 20.3 |
| 14 | 28.60 | 2,5-Dimethylthiophene | 7.3 | 1 - 5 | 19.97 - 23.41 | Methyl benzothiophene | 107.6 |
| 15 | 29.08 | $C_6$ mercaptan | 9.1 | 6 - 17 | 27.62 - 31.12 | $C_2$ benzothiophene | 260.3 |
| 16 | 30.07 | 2,3-Dimethylthiophene | 8.1 | 18 - 39 | 32.12 - 40.12 | $C_3$ benzothiophene | 397.3 |
| 17 | 31.31 | 3,4-Dimethylthiophene | 3.3 | 40 - 46 | 41.39 - 43.84 | $C_4$ benzothiophene | 182.4 |
| 18 | 32.65 | Diethyldisulfide | 2.4 | 47 - 54 | 44.88 - 50.87 | $C_5$, $C_6$ benzothiophene | 139.8 |
| 19 | 35.67 | 2-Propylthiophene | 4.3 | 55 | 52.77 | Dibenzothiophene | 188.2 |
| 20 | 36.28 | 3-Propylthiophene | 8.9 | 56 - 62 | 54.34 - 60.89 | $C_1$ dibenzothiophene | 305.4 |
| 21 | 36.87 | 2-Methyl-5-ethylthiophene | 2.5 | 63 - 84 | 61.51 - 71.00 | $C_2$ dibenzothiophene | 438.6 |
| 22 | 36.99 | 4-Methyl-2-ethylthiophene | 3.3 | 85 - 101 | 74.24 - 81.5 | $C_3$ dibenzothiophene | 219.7 |
| 23 | 37.09 | 2-Methyl-4-ethylthiophene | 1.8 | | | | |

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

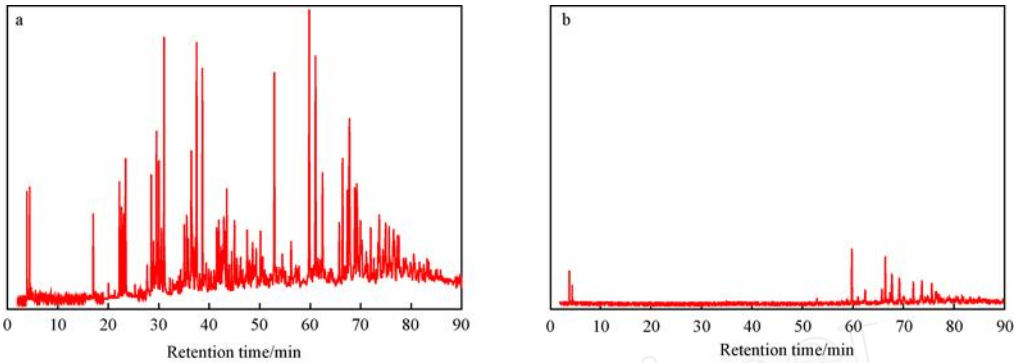


图 3　SH - 101(a)和 SH - 113(b)物料的硫响应色谱

Fig. 3　Chromatograms of sulfur compounds in SH-101(a) and SH-113(b) fractions.

SH-101: feedstock of 550 kt/a diesel hydrofining plant; SH-113: refining diesel fraction.

### 2.3　2#炼油 800 kt/a航空煤油临氢装置

800 kt/a航空煤油临氢装置以直馏煤油(SH - 701物料)为原料,经加氢、脱硫、低压分离、汽提后得到航空煤油产品(SH - 709物料)。取 6个进出口的物料进行硫化物形态分析。SH - 701和 SH - 709物料的硫响应色谱见图 4; SH - 701和 SH - 709物料中主要硫化物的组成及含量见表 5。由于煤油出峰位置位于汽油和柴油之间,因此色谱分析条件进行了适当调整。色谱柱初始温度为 50 ℃,以 1.5 ℃/min的升温速率升至 170 ℃。由图 4和表 5可见,SH - 701物料中总硫的含量较低,经加氢、脱硫、低压分离、汽提后得到的 SH - 709物料中总硫的含量更低。

### 2.4　1#炼油催化裂化装置

在 1#炼油催化裂化装置上取 8个进出口的物料进行硫化物形态分析。结果表明,最终得到的催化裂化柴油(SF - 109物料)和催化裂化汽油(SF - 110物料)中硫的含量较高,其中 SF - 109物料中硫的质量浓度达到 700～1 500 mg/L,而 SF - 110物料中硫的质量浓度为 200 mg/L 左右;气体试样和水样中的硫化物主要为 $H_2S$。SF - 109和 SF - 110物料的硫响应色谱见图 5。

### 2.5　其他装置

实验还分析了加氢裂化、2#常减压、3#常减压、2#芳烃、干气液化气精制、酸性水汽提(溶脱单元)、汽油加氢、丁二烯、硫磺回收等装置共 50多个进出口的物料中硫化物的形态。其中干气液化气精制装置的原料催化液化气、催化干气中 $H_2S$的体积分数分别为 0.6%, 26.0%,脱硫后的干气中基本不含 $H_2S$。

来自酸性水汽提装置(溶脱单元)的催化、加氢、常减压、产品精制等单元的酸性水中 $H_2S$的质量浓度大于 700 mg/L,经脱气、汽提后得到的回用净化水中 $H_2S$的质量浓度仅为 3 mg/L,至硫磺回收装置的酸性气中 $H_2S$的体积分数达 16%。

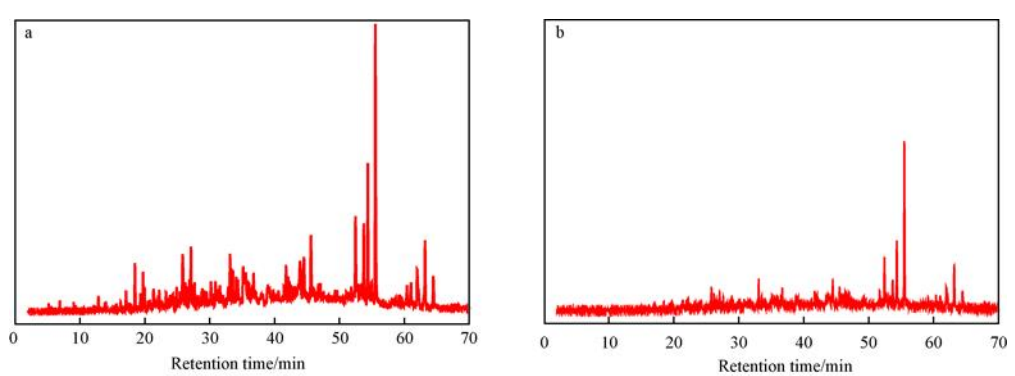


图 4　SH - 701(a)和 SH - 709(b)物料的硫响应色谱

Fig. 4　Chromatograms of sulfur compounds in SH-701(a) and SH-709(b) fractions.

SH-701: distilled kerosene fraction; SH-709: aviation fuel fraction.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 5 SH - 701和 SH - 709物料中硫化物的组成及含量

Table 5 Composition and contents of sulfur compounds in SH-701and SH-709 fractions

| No. | Retention time/min | Sulfur compound | ρ(S)/(mg·L⁻¹) SH-701 | ρ(S)/(mg·L⁻¹) SH-709 | No. | Retention time/min | Sulfur compound | ρ(S)/(mg·L⁻¹) SH-701 | ρ(S)/(mg·L⁻¹) SH-709 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 4.49 | Hydrogen sulfide | — | — | 11 | 44.49 | Methylbenzothiophene | 19.5 | 7.2 |
| 2 | 18.47 | 3-Propylthiophene | 10.3 | — | 12 | 45.55 | Methylbenzothiophene | 22.9 | 4.8 |
| 3 | 19.73 | 2-Methyl-5-ethylthiophene | 8.2 | — | 13 | 46.44 | Methylbenzothiophene | 21.0 | 2.4 |
| 4 | 25.81 | $C_4$ thiophene | 23.5 | 5.6 | 14 | 52.46 | $C_2$ benzothiophene | 24.9 | 12.4 |
| 5 | 26.21 | $C_4$ thiophene | 8.7 | 4.2 | 15 | 53.73 | $C_2$ benzothiophene | 21.6 | 5.9 |
| 6 | 27.08 | $C_4$ thiophene | 12.5 | 3.3 | 16 | 54.35 | $C_2$ benzothiophene | 30.0 | 15.2 |
| 7 | 33.13 | $C_4$ thiophene | 20.2 | 8.8 | 17 | 55.51 | $C_2$ benzothiophene | 73.3 | 37.5 |
| 8 | 33.58 | $C_4$ thiophene | 9.8 | 4.6 | 18 | 61.98 | $C_3$ benzothiophene | 13.2 | 6.2 |
| 9 | 35.17 | Benzothiophene | 12.6 | 5.8 | 19 | 63.19 | $C_3$ benzothiophene | 16.6 | 10.2 |
| 10 | 41.74 | Methylbenzothiophene | 9.4 | 3.8 | 20 | 64.46 | $C_3$ benzothiophene | 9.6 | 5.1 |

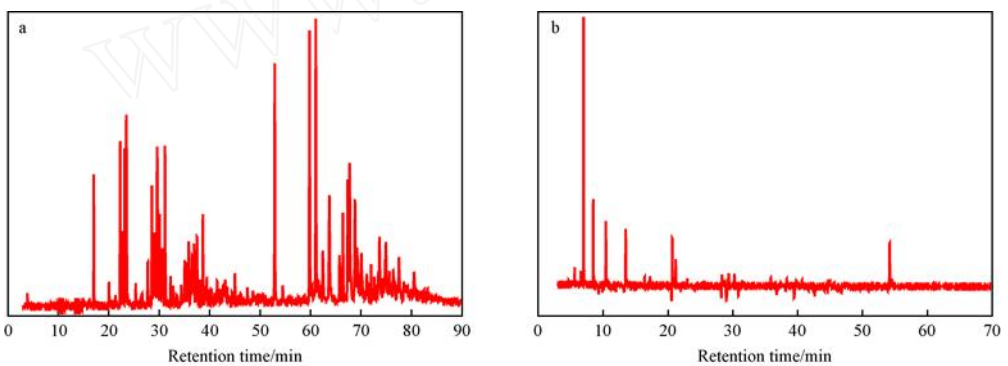


图 5 SF - 109(a)和 SF - 110(b)物料的硫响应色谱

Fig. 5 Chromatograms of sulfur compounds in SF-109(a) and SF-110(b) fractions.

SF-109: fluidized catalytic cracking diesel fraction; SF-110: fluidized catalytic cracking gasoline fraction.

## 3 结论

(1)本工作建立的色谱分离条件,可用于测定汽油、柴油、水样、气体试样中的硫化物。在确定的条件下,各种硫化物分离良好,硫元素的测定基本不受基质干扰。但本色谱条件对含有高沸点组分(沸点超过 350 ℃)的试样不适用。

(2)采用多种方法对物料中的硫化物进行了定性;并以噻吩和 $H_2S$ 为标准试样,用外标法对物料中的硫化物进行了定量,定性和定量测定结果准确、可靠,基本可以确定有关进出口物料中硫化物的形态分布。

(3)实验结果表明,GC - AED 联用技术可用于石油加工过程物料中含硫化物的形态研究。结果可为研究石油加工过程中各物料中硫化物的形态变化、脱硫技术的改进等提供分析依据。

### 参 考 文 献

1 李海燕,宋华,李锋等. 燃料油氧化脱硫的研究进展. 石油化工, 2006, **35**(11): 1 110～1 114

2 高红帅,李望良,邢建民等. 离子液体用于燃料油深度脱硫的研究进展. 石油化工, 2007, **36**(9): 966～970

3 唐晓东,崔盈贤,于志鹏等. 直馏柴油选择催化氧化脱硫催化剂的制备和评价. 石油化工, 2005, **34**(10): 922～925

4 赵地顺,李发堂,刘文丽. 催化裂化汽油光化学氧化脱硫. 石油化工, 2006, **35**(10): 963～966

5 陈少红. 石油产品硫含量测定方法. 山东化工, 2003, **32**(5): 41～42

6 杨海鹰. 气相色谱在石油化工中的应用. 北京:化学工业出版社, 2005. 190～207

7 Stumpf A, Tolvaj K, Juhasz M. Detailed Analysis of Sulfur Compounds in Gasoline Range Petroleum Products with High-Resolution Gas Chromatography-Atomic Emission Detection Using Group-Selective Chemical Treatment. J Chromatogr, A, 1998, **819**(1): 67～74

8 Depauw G A, Froment G F. Molecular Analysis of the Sulphur Components in a Light Cycle Oil of a Catalytic Cracking Unit by Gas Chromatography with Mass Spectrometric and Atomic Emission Detection. J Chromatogr, A, 1997, **761**(1): 231～247

9 花瑞香,李艳艳,郑锦诚等. 汽油馏分的硫化物形态分布研究. 色谱, 2004, **22**(5): 515～520

10 梁咏梅, 刘文惠, 刘耀芳. 重油催化裂化汽油中含硫化合物的

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

分析. 色谱, 2002, **20** (3): 283～285
11 杨永坛,王征,杨海鹰等. 气相色谱法测定催化柴油中硫化物类型分布及数据对比. 分析化学, 2005, **33** (11): 1 517～1 521
12 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. 分析化学, 2003, **31** (10): 1 154～1 158
13 于善青,朱玉霞,郑学国等. 用毛细管气相色谱脉冲火焰光度检测器测定汽油中的含硫化合物. 分析测试学报, 2005, **24** (5): 92～94

(编辑　李明辉)

## ·最新专利文摘 ·

### 使用负载离子液体纳米钯催化剂催化共轭二烯烃选择加氢的方法

该专利涉及一种使用负载离子液体纳米钯催化剂催化共轭二烯烃进行选择加氢的方法。在负载离子液体纳米钯催化剂催化下,氢和一种含有共轭二烯烃的反应物在温度 40～120 ℃、压力 0. 689～2. 756 MPa下反应,催化剂与反应物的比例为 (1/20～1/250) g/mL。/ US 20080269533 A1, 2008 - 10 - 30

### 用于齐聚反应的分子筛催化剂

该专利涉及一种催化剂再生过程。固定床中,在温度不高于 300 ℃、负压 (不大于 30 kPa)、时间至少 1 h的条件下,失活的烯烃齐聚分子筛催化剂与蒸汽接触可以得到再生。/ US 20080293991 A1, 2008 - 11 - 27

### 一种异丙苯的生产过程

该专利涉及一种异丙苯的生产过程,包括:在烷基化反应区,苯循环物料 I和丙烯进料与烷基化催化剂接触生成异丙苯;多异丙苯循环物料和苯循环物料 II与烷基转移催化剂接触生成异丙苯。反应流出物进入苯精馏塔,在塔顶得到苯循环物料 I,塔侧线得到苯循环物流 II,塔釜得到包含多异丙苯、异丙苯和重芳烃的物料。将塔釜物料送入隔壁式精馏塔,多异丙苯循环物料由中间侧线采出,异丙苯由第一出口采出,重芳烃由第二出口采出。/US 20080293984 A1, 2008 - 11 - 27

### 由 $C_{1\sim4}$烷烃合成芳烃的方法

该专利涉及一种由 $C_{1\sim4}$烷烃或混合 $C_{1\sim4}$烷烃生产芳烃的方法。该方法包括: (1)含 $C_{1\sim4}$烷烃或混合 $C_{1\sim4}$烷烃的原料与催化剂接触,部分 $C_{1\sim4}$烷烃或混合 $C_{1\sim4}$烷烃反应生成芳烃; (2)精馏反应产物,得到一种低沸点的含有氢、未反应的 $C_{1\sim4}$烷烃或混合 $C_{1\sim4}$烷烃的物料和一种高沸点的芳烃物料; (3) 分离低沸点物料中的氢并循环使用。/US 20080293980 A1, 2008 - 11 - 27

### 生产丙烯腈催化剂的制备方法

该专利涉及一种生产丙烯腈的催化剂。制备该催化剂的工艺包括喷雾成型、热分解、晶相转换、活化焙烧。首先将模板剂加入到载体中得到混料,所述模板剂为四乙胺、四丙基胺、聚丙烯酰胺、硅酸乙酯中的至少一种;在上述混料中加入活性组分得到混合物,控制 pH为 1. 5～2. 5,在陈化温度 60～120 ℃、操作压力 0. 01～0. 8 MPa、陈化时间 1～10 h的条件下对混合物进行陈化,然后喷雾成型。该催化剂含有 $SiO_2$ 载体和化学结构式为 $A_aB_bC_cD_dMg_eNi_iBi_gFe_hMo_iO_x$的组合物,其中可以含有 Li, K, Cs, Rb, As, B, P, Se, Cu, Sn, Ga, Sr, Ba, Ce, Cr, V, Sb, La, Co。该催化剂具有很好的活性、选择性、抗还原性和抗磨性,可在反应器内长期使用,使用期可达 3年以上。/ CN 101284237, 2008 - 10 - 15

### 苯气相氧化制备顺丁烯二酸酐的催化剂

该专利涉及一种高负荷、高收率苯气相氧化制备顺丁烯二酸酐的催化剂。在固定床管式反应器中沿反应混合气进口方向依次装有 A、B 两段不同性能的催化剂, A 段为总床高的 40% ～60%, B 段为总床高的 60% ～40%。A 段催化剂活性相的组成为: $n(V_2O_5)$ ∶$n(MoO_3)$ ∶$n(P_2O_5)$ ∶$n(Na_2O)$ ∶$n(NiO)$ ∶$n(RE_2O_3)$ = 1 ∶(0. 4～0. 9) ∶(0. 01～0. 08) ∶(0. 005～0. 100) ∶(0. 005～0. 500) ∶(0. 000 1～0. 001 0),其中 RE为 Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu中的两种元素。B 段催化剂活性相的组成为: $Re_2O_3$的物质的量为 A 段的 2～3倍, $P_2O_5$的物质的量为 0. 005～0. 040 mol,其余氧化物的含量与 A 段一样。该催化剂可使顺酐生产装置在不增加任何投入的情况下,顺丁烯二酸酐的生产能力增加 25%左右,且显著降低苯耗和能耗。/ CN 101284242, 2008 - 10 - 15

### 天然甘油选择性脱水制备丙烯醛的催化剂及其工艺

该专利涉及一种将天然甘油选择性脱水转化为丙烯醛的催化剂及其工艺。该催化剂由 H - ZSM - 5分子筛与 0. 05% ～7%的活性金属组分组成,或由 H - ZSM - 5分子筛、5% ～30%的无定形硅铝胶和 0. 05% ～7%的活性金属组分组成。采用该催化剂,在常压、200 ～400 ℃、液态空速 (LHSV) 0. 01～0. 60 $h^{-1}$的条件下,以 10% ～60%的甘油水溶液为原料,不经过预热和汽化步骤,直接在固定床流动型反应器中进行反应得到丙烯醛,甘油的转化率达 100%、丙烯醛的选择性达 75. 2%。该催化剂和反应工艺的显著特点为:催化剂的强度、活性和选择性高,原料液浓度和反应的 LHSV 范围宽,反应温度较低,工艺路线简单。/CN 101284245, 2008 - 10 - 15

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net