

石油气和天然气中含硫化化合物的分析

应用简报

能源与化工

作者

Yamin Wang
石油化工科学研究院
中国石油化工股份有限公司
中国北京

Yun Zou 和 Hua Wu
安捷伦科技有限公司

摘要

通过分析不同硫化物气态标样对 Agilent J&W DB-Sulfur SCD 色谱柱进行了评估。另外，还根据 ASTM D5504 方法，采用配置 DB-Sulfur SCD 色谱柱的安捷伦惰性流路 GC/SCD 对石油气和天然气中的含硫化化合物进行了分析。该低流失、高惰性的色谱柱在分析反应性含硫化化合物时提供了良好的分离度和峰形。理想的结果证明配置了 DB-Sulfur SCD 色谱柱的惰性流路 GC/SCD 是分析含硫化化合物的有力工具。

前言

众所周知，石油气和天然气在满足全球能源需求方面扮演着举足轻重的角色。监测这些产品中的含硫化化合物不仅有利于保护昂贵的催化剂、保证产品质量，对保护环境及人类健康来说也极其重要。气态含硫化化合物的分析非常困难，因为这些化合物具有极性和反应性，而且浓度差异很大。硫化学发光检测器 (SCD) 是分析含硫化化合物的绝佳设备，因为它的响应是线性等摩尔响应，并且不容易受烃类化合物的干扰。例如，ASTM 方法 D5504 [1] 中采用了 SCD 来检测汽油和天然气中的含硫化化合物，但是，为了避免 SCD 陶瓷的污染以及灵敏度的降低，SCD 需要使用低流失气相色谱柱。此外，挥发性含硫化化合物活性极高，具有吸附性及金属催化性。因此，为了确保结果的可靠性，分析含硫化化合物时要求样品通道（尤其是气相色谱柱）呈惰性。



Agilent Technologies

低流失、高惰性的 Agilent J&W DB-Sulfur SCD 气相色谱柱是专为分析含硫化合物而开发的，并且针对 GC/SCD 进行了优化。本应用简报验证了 DB-Sulfur SCD 色谱柱在采用安捷伦惰性流路 GC/SCD 对石油气和天然气中的含硫化合物进行分析时的性能。

材料与方法

实验使用配有两套带双等离子体燃烧头的 Agilent 355 SCD 的 Agilent 7890A 气相色谱。GC/SCD 上配置有分流/不分流进样口和挥发性物质接口 (VI)。样品引入系统由六通气体样品阀组成，该阀通过惰性 Agilent UltiMetal 管线与分流/不分流进样口或 VI 直接连接。使用辅助 EPC 控制的终端气体混合系统制备低浓度样品。

本实验所分析的含硫化合物见表 1。所有硫化物标样均购自北京 AP BAIF 气体工业公司。所有硫化物标样均在氮气中混合，使用终端气体混合系统改变其浓度。

气相色谱条件 1

色谱柱:	Agilent J&W DB-Sulfur SCD, 70 m × 0.53 mm, 4.3 μm (部件号 G3903-63003)
管线:	脱活熔融石英, 1 m × 0.18 mm (部件号 160-2615-1)
两通:	脱活 Ultimate 两通接头 (部件号 G3182-60580)
载气:	氮气, 恒压模式, 8.6 psi
进样口:	惰性流路分流/不分流进样口, 240 °C, 分流比 10:1
衬管:	超高惰性衬管 (部件号 5190-2295)
柱温箱:	35 °C 保持 2 min, 以 10 °C/min 的速度从 35 °C 升至 80 °C, 80 °C 保持 6 min, 然后以 15 °C/min 的速度从 80 °C 升至 220 °C, 220 °C 保持 10 min
样品定量环:	1 mL
检测器:	Agilent 355 SCD
SCD 条件	
燃烧头温度:	800 °C
燃烧头真空度:	350 Torr
反应池真空度:	5 Torr
H ₂ :	40 mL/min
空气:	60 mL/min

气相色谱条件 2

色谱柱:	Agilent J&W DB-Sulfur SCD, 70 m × 0.53 mm, 4.3 μm (部件号 G3903-63003)
载气:	氮气, 恒压模式, 8.6 psi
进样口:	挥发性物质进样口接口, 200 °C, 分流比 4:1
柱温箱、样品定量环以及 SCD 的条件	同条件 1

表 1. 硫化物标样

编号	化合物	CAS 号	分子式
1	硫化氢 (H ₂ S)	7783-06-4	H ₂ S
2	二氧化硫 (SO ₂)	7446-9-5	SO ₂
3	羰基硫 (COS)	463-58-1	COS
4	甲硫醇 (MeSH)	74-93-1	CH ₃ SH
5	乙硫醇 (EtSH)	75-08-1	C ₂ H ₅ SH
6	二甲基硫醚 (DMS)	75-18-3	(CH ₃) ₂ S
7	二硫化碳 (CS ₂)	75-15-0	CS ₂
8	2-丙硫醇 (i-PrSH)	75-33-2	C ₃ H ₈ S
9	2-甲基-2-丙硫醇 (t-BSH)	75-66-1	C ₄ H ₁₀ S
10	1-丙硫醇 (n-PrSH)	107-03-9	C ₃ H ₈ S
11	甲基乙基硫醚 (MES)	624-89-5	C ₂ H ₅ SCH ₃
12	1-甲基-1-丙硫醇 (s-BuSH)	513-53-1	C ₄ H ₁₀ S
13	噻吩 (TP)	110-02-1	C ₄ H ₄ S
14	2-甲基-1-丙硫醇 (i-BuSH)	513-44-0	C ₄ H ₁₀ S
15	乙硫醚 (DES)	352-93-2	(C ₂ H ₅) ₂ S
16	1-丁硫醇 (n-BuSH)	109-79-5	C ₄ H ₁₀ S
17	二甲基二硫醚 (DMDS)	624-92-0	(CH ₃ S) ₂
18	四氢噻吩 (THT)	110-01-0	C ₄ H ₈ S
19	乙基甲基二硫醚 (MEDS)	20333-39-5	C ₃ H ₈ S ₂
20	二丙硫醚 (DPS)	111-47-7	C ₆ H ₁₄ S
21	二乙基二硫醚 (DEDS)	110-81-6	(C ₂ H ₅ S) ₂
22	二甲基三硫醚 (DMTS)	3658-80-8	C ₂ H ₆ S ₃

结果与讨论

气相色谱条件 1

为了更好地分离 COS 和 SO₂，使用了 1 m 的脱活熔融石英管作为限流器，将其与 70 m × 0.53 mm，4.3 μm DB-Sulfur SCD 气相色谱柱相连。对适用于不同应用的硫化物气态标样进行了检测，分析的初始温度为 35 °C。与典型的 30 °C 或低于室温的初始温度相比，35 °C 时气相色谱系统更稳定，无需低温冷却，而且系统还适用于不同的实验室条件。

如图 1 所示，色谱柱能够很好地分离大部分 1# 和 2# 硫化物标样。尤其值得一提的是，硫化氢和羰基硫在室温下获得了极佳的分​​离和保留。从 1# 和 2# 标样的叠加色谱图可以看出，硫化氢和羰基硫在常规 60 m × 0.53 mm，4 μm 非极性色谱柱上通常会共流出，但是在带 1 m 脱活熔融石英管的 70 m DB-Sulfur SCD 色谱柱上能够部分分离。通过分析一种由 1# 和 2# 硫化物标样的混合物外加一些常见含硫化合物组成的硫化物气态混合物充分证实了这一点。

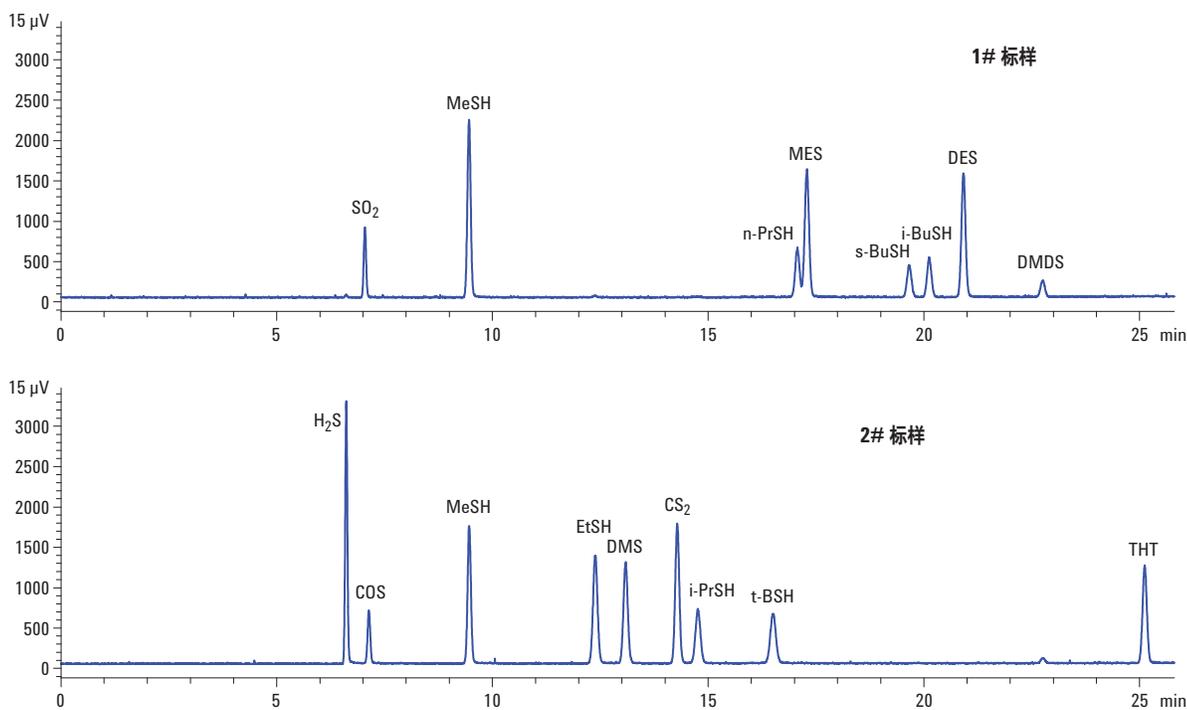


图 1. 使用 Agilent GC/SCD 系统和 Agilent J&W DB-Sulfur SCD 色谱柱分析硫化物标样所得到的叠加色谱图

图 2 给出了 22 种含硫化合物的色谱图。大部分色谱峰在 DB Sulfur SCD 色谱柱上得到了峰形极佳的良好分离。硫化氢和二氧化硫的分离度约为 0.8。一般来说，1-甲基-1-丙硫醇、噻吩和 2-甲基-1-丙硫醇是很难分离的，因为这些化合物通常会在常规非极性（二甲基聚硅氧烷）固定相气相色谱柱上共流出。图 2 表明这三种化合物在 DB-Sulfur SCD 色谱柱上有较好的分离。

如果降低初始柱温并使用更长的、带脱活熔融石英管的气相色谱柱，它们的分离会更加理想。如果选用相对较低的流速，含硫化合物燃烧更为充分，灵敏度也会更高。但是，这样会延长运行时间。

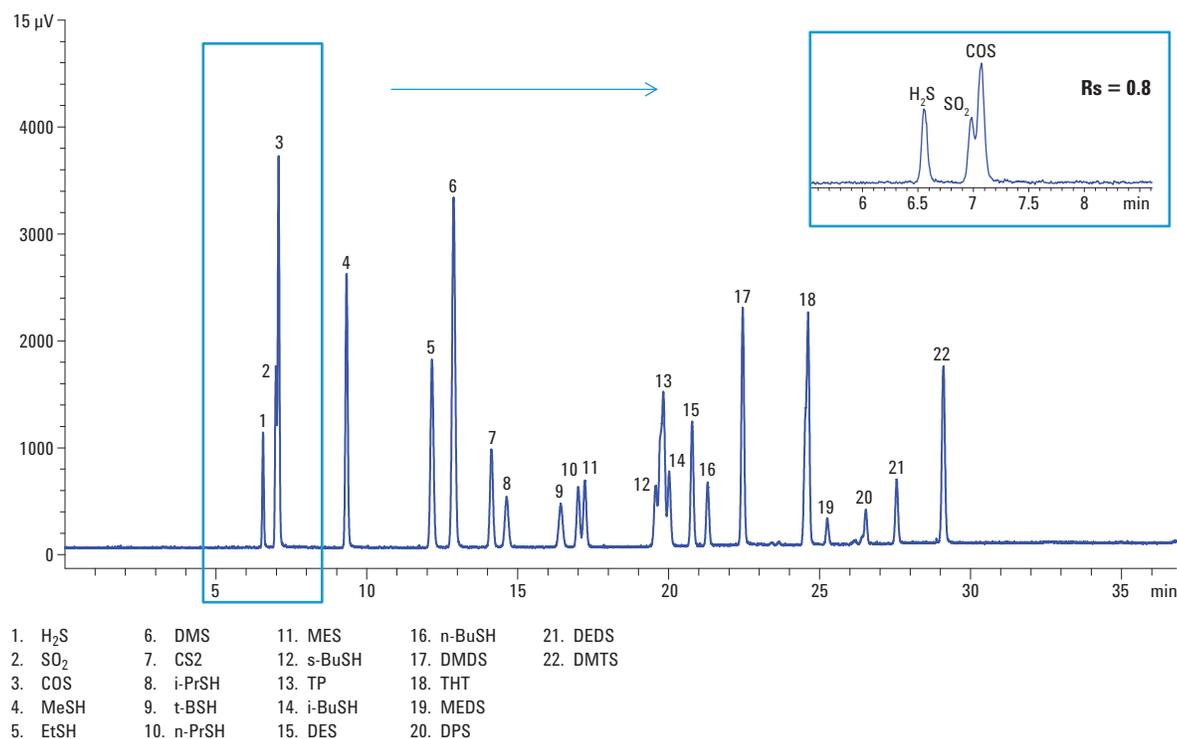


图 2. 使用 Agilent GC/SCD 系统和 Agilent J&W DB-Sulfur SCD 色谱柱分析硫化物气体混合物所得到的色谱图

图 3 给出了 2# 硫化物标样以及含大量轻烃的 1# 样品（脱硫后的 LPG 样品）的色谱图。良好的分离度和重现性也表明分析没有受到烃类化合物的干扰。

检测器的等摩尔响应是指检测器对等摩尔量的分析物产生相同的响应。基于 Agilent 355 SCD 的等摩尔性对 1# 样品（脱硫后的 LPG 样品）进行检测，通过累加样品中所有含硫组分（已知和未

知）中硫的含量计算样品中总硫的质量浓度。1# 样品中硫的总量为 62 ppm。通过保留时间识别 1# 样品中的单个含硫化合物。用外标校准计算每种主要的单个含硫化合物的含量。因此， H_2S 的含量为 20.46 ppm，COS 为 17.22 ppm，MeSH 和 CS_2 分别为 0.75 ppm 和 10.41 ppm。

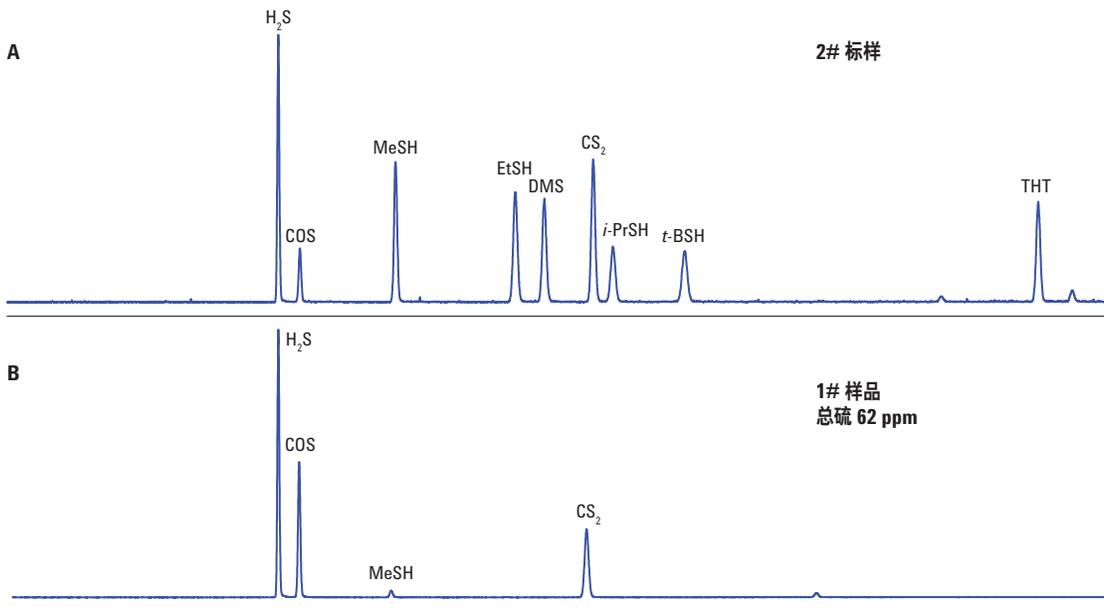


图 3. 硫化物标样 (A) 和 1# 样品（脱硫后的 LPG 样品）(B) 的色谱图

气相色谱条件 2

一些之前发表的文献讨论了 SCD 提供 ppb 水平等摩尔/硫化物特异性的检测性能方法 [2,3,4]。DB-Sulfur SCD 色谱柱是专为分析含硫化物设计的，并且针对 SCD 进行了优化。色谱柱配有挥发性物质进样口接口以及 SCD 检测器，可测定天然气脱硫前后的总硫含量。

从图 4 可以看出，脱硫前后某些主要含硫化物的浓度差异很大，特别是 H_2S 。因此对主要含硫化物的线性范围要求较高（即：从 10 ppb 到 10 ppm）。本实验中被测硫化物的相关系数 R^2 大于 0.997。图 5 给出了 3# 标样的色谱图，图 6 给出了每个主要含硫化物浓度为 15 ppb 时的色谱图。 H_2S 、COS 和 DMS 的信噪比分别为 4.8、11.2 和 9.3。

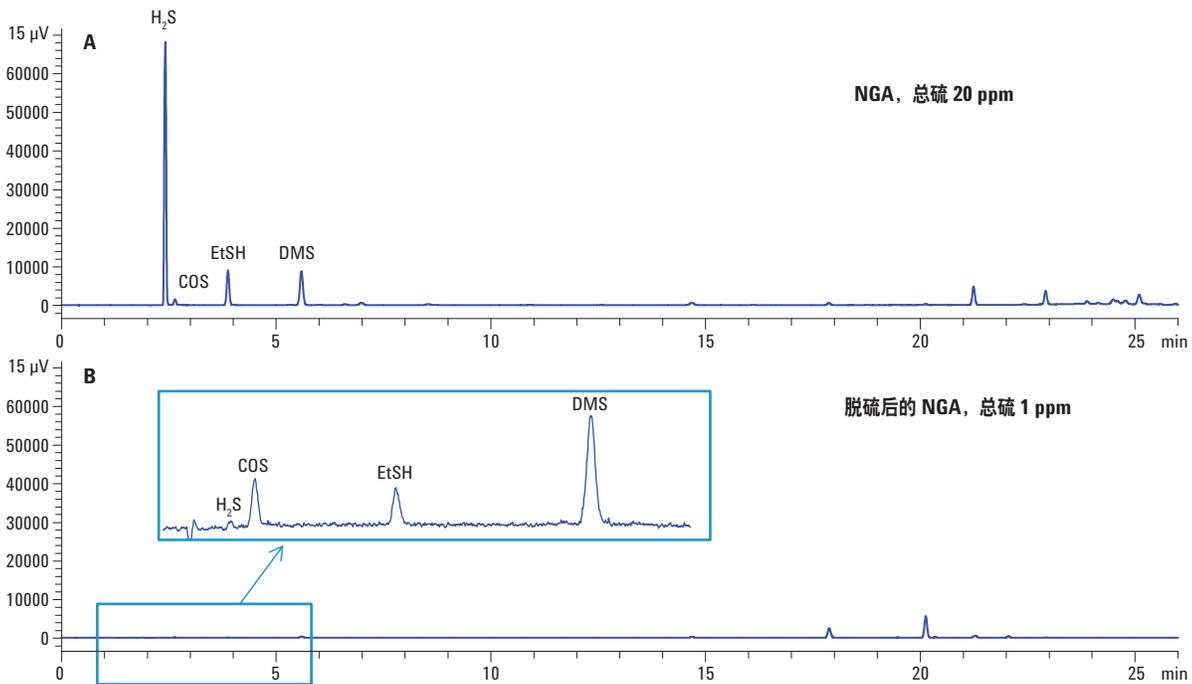


图 4. 实际样品的色谱图；天然气 (A) 以及脱硫后的天然气 (B)

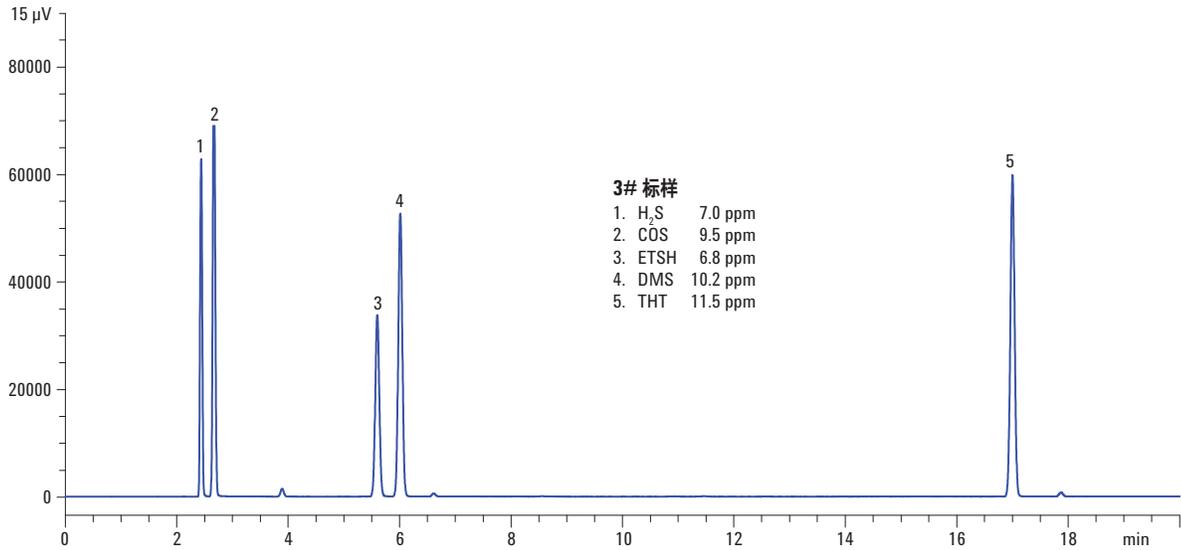


图 5. 3# 标样的色谱图

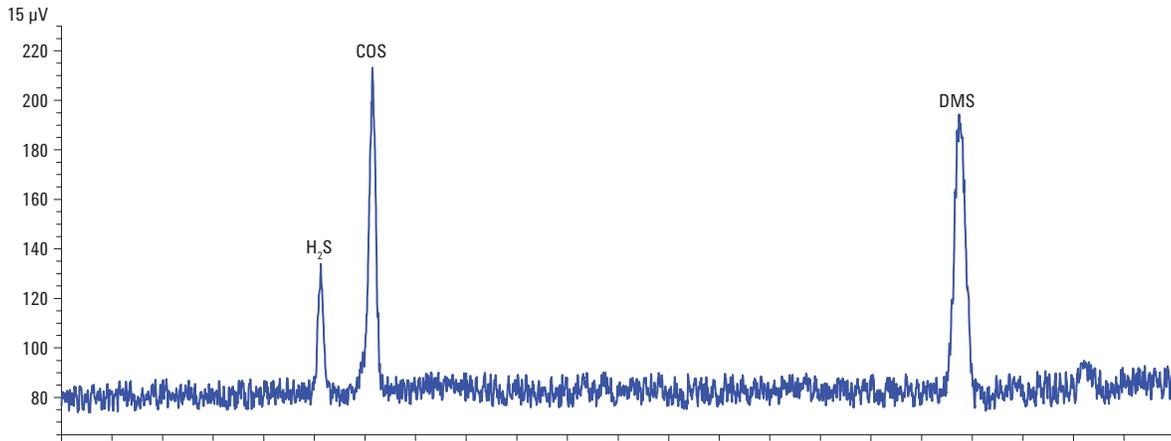


图 6. 主要含硫化物浓度为 15 ppb 时的色谱图

为了检验适用性，对校准气体进行了多次分析。如表 2 所示，主要含硫化物均获得了出色的重现性，RSD% 小于 2.25%。

表 2. 主要含硫化物的重现性

运行	H ₂ S (ppm)	COS (ppm)	DMS (ppm)
1	8.33	10.15	11.18
2	8.36	10.42	11.27
3	8.62	10.00	10.76
4	8.74	10.18	11.18
5	8.63	10.09	10.94
6	8.30	10.14	10.95
平均值	8.50	10.16	10.95
RSD%	2.24	1.38	1.74

通过叠加天然气色谱图中所有峰面积计算硫的总量，并采用 COS 的响应因子来定量。表 3 给出了天然气样品的分析结果。分析没有受到烃类化合物的干扰。

表 3. 天然气中主要单个含硫化物的含量以及硫的总量

含硫化物	脱硫前的平均含量 (ppm)	脱硫后的平均含量 (ppm)
H ₂ S	8.98	0.01
COS	0.21	0.04
EtSH	5.07	0.10
DMS	0.02	0.00
总硫	20.21	1.37

结论

通过分析不同硫化物气态标样和常规 GC/SCD 配置对 Agilent J&W DB-Sulfur SCD 色谱柱进行了评估。结果表明，由于其低流失以及优良的情性性能，带极性与反应性的含硫化合物在该柱上可获得良好的分离以及对称的峰形。尤其值得一提的是，采用带 1 m 脱活熔融石英管的 70 m DB-Sulfur SCD 色谱柱时，硫化氢和二氧化硫的分离度可达 0.8。硫化氢和羰基硫可以在室温下实现基线分离，且无需低温冷却。DB-Sulfur SCD 色谱柱与挥发性物质接口以及 SCD 配合使用时，主要含硫化合物均可获得出色的线性、重现性以及响应。总之，安捷伦情性流路、DB Sulfur SCD 色谱柱以及 Agilent 355 硫化学发光检测器的组合可为燃气和天然气中含硫化合物的分析提供卓越性能。

参考文献

1. ASTM. *ASTM D5504-12: Standard test method for determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and chemiluminescence*. ASTM, Philadelphia, PA, USA (2012)
2. Wenmin Liu, Mario Morales. *Detection of Sulfur Compounds in Natural Gas According to ASTM D5504 with Agilent's Dual Plasma Sulfur Chemiluminescence Detector (G6603A) on the 7890A Gas Chromatograph*. (根据 ASTM D5504 采用安捷伦双等离子体硫化学发光检测器 (G6603A) 和 7890A 气相色谱仪测定天然气中的硫化物)。应用简报，安捷伦科技有限公司，出版号 5988-9234EN (2008)
3. Anon. *Agilent 355 型硫化学发光检测器 (355 SCD): 液化石油气和天然气中的有气味的含硫化合物和其他含硫化合物*。技术概述，安捷伦科技有限公司，出版号 5989-6788CHCN (2007)
4. Anon. *Application D5504, Trace Sulfur Gas Analyzer, determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels* (应用 D5504，痕量含硫气体分析仪测定天然气和汽油中的含硫化合物)。技术概述，安捷伦科技有限公司，出版号 5988-7674EN (2002)

更多信息

有关我们的产品与服务的详细信息，请访问我们的网站
www.agilent.com/chem/cn

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2014
2014 年 5 月 23 日，中国印刷
5991-4643CHCN



Agilent Technologies