

1, 3-ブタジエン中微量炭化水素 不純物分析のための改良版 ガスクロマトグラフィーメソッド

アプリケーションノート

石油化学

著者

Chunxiao Wang
Agilent Technologies (Shanghai) Co Ltd.
412 YingLun Road
Waigaoqiao Free Trade Zone
Shanghai 200131
P.R. China

概要

Agilent 7890 シリーズ GC を用いて、モノマーグレードの 1, 3-ブタジエンに含まれる微量炭化水素不純物の分析に対応する改良版ガスクロマトグラフィーメソッドを開発しました。高圧液体インジェクタ (HPLI) を使えば、ディスクリミネーションを生じさせずに軽質油をサンプリングでき、高い精度が得られます。ポストカラムのバックフラッシュにより、二量体の 4-ビニルシクロヘキサンなどの溶出の遅い化合物でも、長い焼き出し時間が不要になります。これにより、分析サイクル時間を大幅に短縮できるだけでなく、リテンションタイム (RT) の再現性も高まります。各種の PLOT アルミナカラムの性能についても論じています。

はじめに

1,3-ブタジエンは、重要な石油化学原料です。エチレンやその他のオレフィン類の製造において、水蒸気分解プロセスの副生成物として生成されます。多くの 1,3-ブタジエンは、合成ゴム製造においてモノマーとして使われます。微量の炭化水素不純物、特にプロパジエンや、プロピン (メチルアセチレンとも呼ばれる) などのアルキン類が存在すると、触媒重合に干渉が生じることがあります。そのため、高品質の合成ゴム製品を製造するためには、1,3-ブタジエン中の微量炭化水素不純物の同定および定量が重要となります。

ASTM 標準メソッド D 2593 では、ブタジエン中炭化水素不純物の測定に、パックドカラムが用いられています [1]。しかし、一部の C4 異性体は、このメソッドで分離することができません。



Agilent Technologies

アルミナ PLOT カラムは、軽質炭化水素の分離に一般的に用いられています。極性炭化水素不純物は、微量レベルでの測定が困難となることがあり、アルミナ表面の不活性化に結果が大きく左右されます。KCL 不活性化を用いたアルミナカラムでは、Al₂O₃ 表面が処理され極性が低くなります。この PLOT カラムは中国の国家標準メソッド GBT-6017-2008 [2] で用いられており、飽和および不飽和軽質炭化水素で選択性の高い保持力が得られます。しかし、微量プロピン類の測定は、1,3-ブタジエンのオーバーロードによる影響を受けやすくなります。その他の問題としては、二量体 (4-ビニルシクロヘキサン) などの高分子不純物の溶出に必要な長い焼き出し時間があります。また、RT 再現性は、サンプル残留物の影響を受けます。

このアプリケーションノートでは、非極性 Al₂O₃ 表面の HP-AL/KCL および極性の高い表面の GS-アルミナカラムを検証しました。バックフラッシュを用いて、二量体などの高分子不純物を検出器で除去したため、分析サイクル時間を短縮し、RT 再現性を高めることができました。通常は別のカラムで別途サンプルを注入する必要がある二量体 [3] も検出することができます。

実験手法

この研究では、7890 シリーズ GC をベースにした 2 つの構成を使用しました。どちらの構成も、HPLI、スプリット/スプリットレス注入口、FID を搭載しています。構成 A ではバックフラッシュを使用しませんでした。構成 B では、PLOT GS-アルミナカラムの両端を 6 ポートバルブに接続して使用しました (カラムの両端での粒子トラップの使用を推奨)。バルブを切り替えると、カラムフローが逆流し、高分子不純物が検出器にバックフラッシュされます。図 2 と 6 に、構成 A および B のバルブ概略図を示しています。

表 1 に、構成 B を用いた 1,3-ブタジエン中不純物分析における一般的な GC 条件を示しています。表 2 に、メソッド開発に用いたガス標準混合物を示しています。

表 1. 構成 B とバックフラッシュを用いた 1,3-ブタジエン中不純物分析における一般的な GC 条件

ガスクロマトグラフ	Agilent 7890A シリーズ GC
注入ソース	高圧液体インジェクタ (HPLI)
注入ポート	スプリット/スプリットレス、120 °C、 スプリット比: 20:1 (炭化水素の濃度に応じてより高い または低いスプリット比を使用)
サンプル量	0.5 µL (液体)
HPLI の EPC フロー	30 mL/min
バルブ温度	120 °C
オープン温度プログラム	60 °C、 3 分ホールド、5 °C/min で 60~105 °C、 3 分ホールド、5 °C/min で 105~150 °C、 3 分ホールド、30 °C/min で 150~180 °C、 3 分ホールド維持
カラム	GS-アルミナ 50 m × 0.53 mm、10.00 µm
カラム流速 (He)	7.5 mL/min、コンスタントフローモード
FID	
温度	200 °C
H ₂ 流速	40 mL/min
空気流速	400 mL/min
メイクアップ (N ₂)	40 mL/min

表 2. 標準サンプルデータ

標準 No. 1		標準 No. 2	
化合物	量 [% w/w]	化合物	[ppm w/w]
プロパン	1.8500e-2	t-2-ブテン	120.000
プロピレン	1.1230e-1	c-2-ブテン	3400.000
iso-ブタン	7.2690e-2	n-ペンタン	50.000
ブタン	6.2780e-2	1,2-ブタジエン	370.000
プロパジエン	8.5210e-2	1,3-ブタジエン	バランス
t-2-ブテン	9.7800e-2	プロピン	20.130
1-ブテン	1.0410e-1	ビニルアセチレン	30.200
iso-ブチレン	1.2890e-1	エチルアセチレン	59.320
c-2-ブテン	3.2740e-2		
iso-ペンタン	3.0320e-3		
n-ペンタン	5.0110e-3		
1,2-ブタジエン	1.1080e-1		
1,3-ブタジエン	バランス		
プロピン	1.5150e-2		
ビニルアセチレン	1.8590e-2		
エチルアセチレン	1.0430e-2		

結果と考察

サンプル注入

揮発性の高い液化炭化水素では、ガスクロマトグラフィーサンプルリングと典型的な分析を高い精度と正確性でおこなうことが困難となる場合があります。幅広い沸点分布をもつ軽質油マトリックスを、キャリアオーバーの危険を冒さずにサンプリングするために、独自のニードルインターフェースと高圧液体ロータリーバルブを備えた独自のサンプル注入装置 HPLI が設計されました。過去のアプリケーションノートでは、この装置を用いて、高い精度と正確性で各種の加圧液体サンプルが分析されています [4]。この実験に最適なサンプル導入装置として、HPLI を選択しました。

カラム選択

不活性化された Al_2O_3 表面をもつアルミナ PLOT カラムは、複数の種類が提供されています。KCL 不活性化を用いたアルミナカラムでは、 Al_2O_3 表面は比較的極性が低くなります。アルミナ結合 Na_2SO_4 では、 Al_2O_3 表面は中程度の極性になります。GS-アルミナでは、独自の不活性化により、 Al_2O_3 表面の極性はもっとも高くなります。

不純物分析の場合、まずオーバーロードの影響を測定する必要があります。通常、オーバーロード現象により、テーリングの大きい左右非対称のピークが生じます。気固クロマトグラフィーをベースにしたアルミナ PLOT カラムでは、オーバーロー

ド要素のピーク形状が見られ、急激に上昇してテーリングがはじまります。この場合、1,3-ブタジエンの濃度が高くなると、ピークが早く溶出し、ピークテーリングは図 1 に示されているように同じになります。したがって、大量の 1,3-ブタジエンを注入する場合は、直前に溶出する成分にそのピークがオーバーラップする可能性があります。

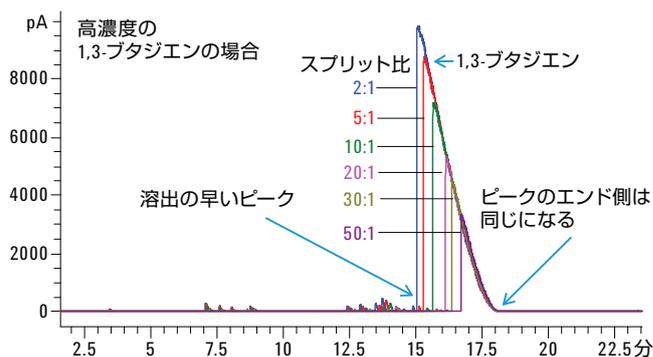


図 1. アルミナ PLOT カラムのピークブロードニングにおけるオーバーロードの影響

不純物分析に適したカラムを決定するために、HP-AL/KCL (KCL 不活性のアルミナ) および GS-アルミナカラムを検証しました。この分析には、バックフラッシュを用いない構成 A を使用しました。

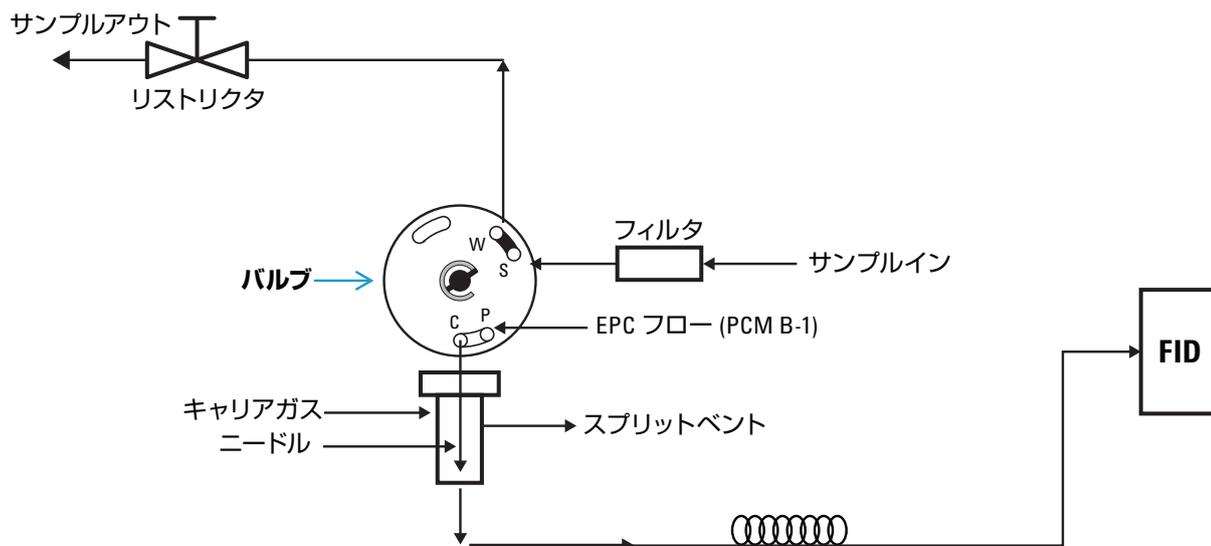
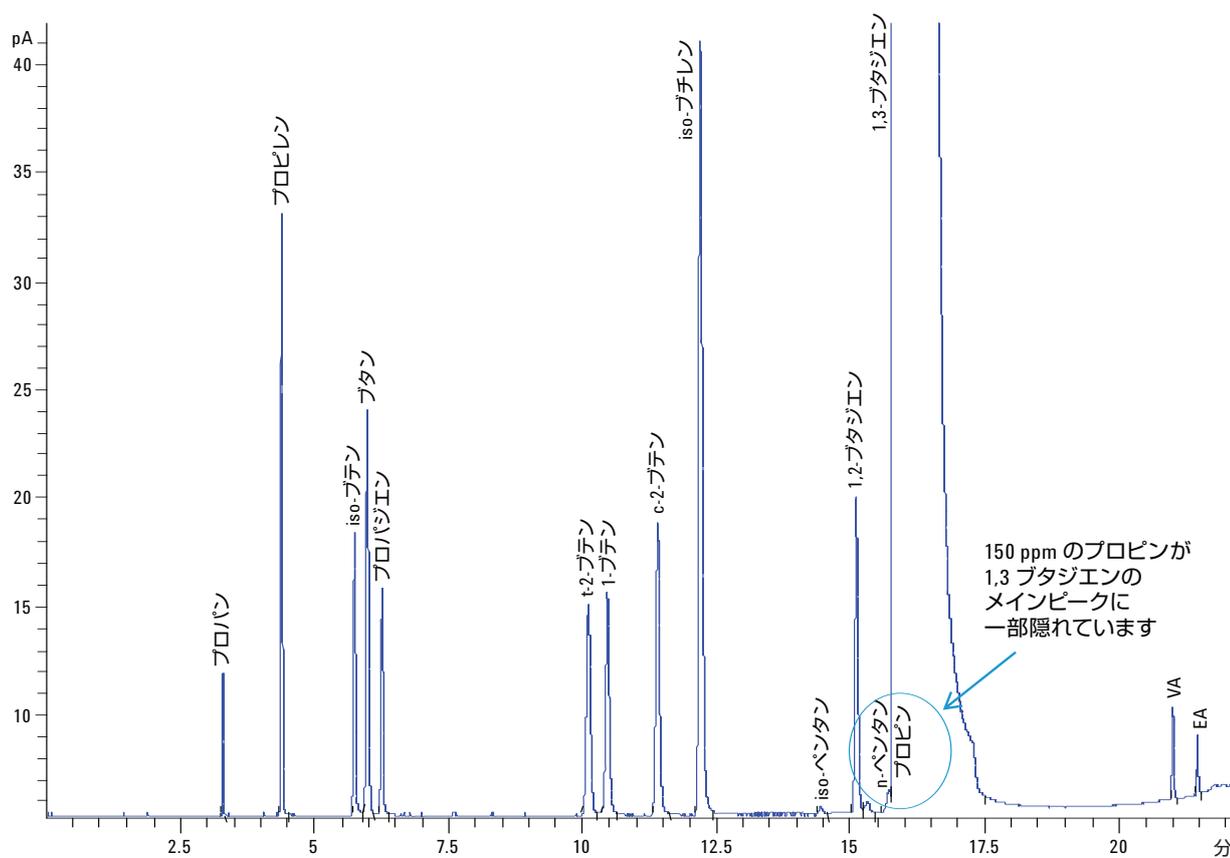


図 2. 構成 A – バックフラッシュなし

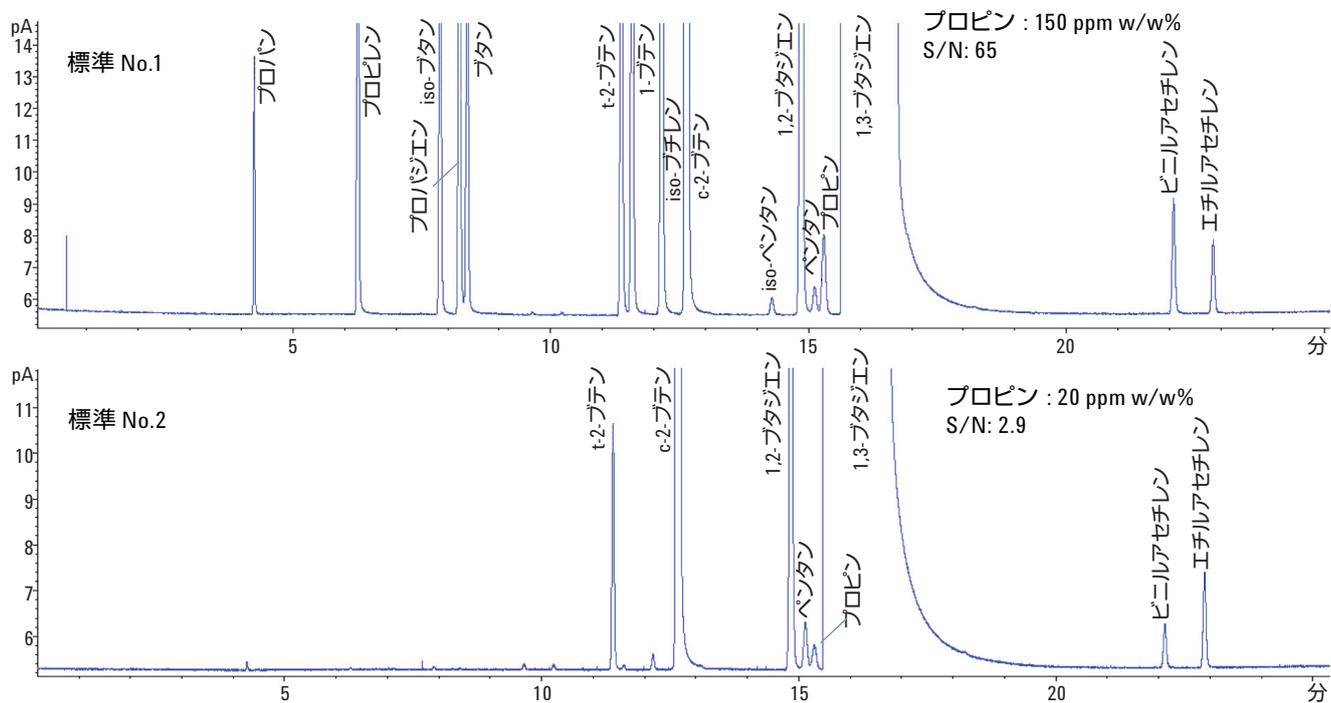
HP-AL/KCL カラムでは、プロピンは 1,3-ブタジエンの直前に溶出します。標準 No.1 溶液 0.5- μ L を、スプリット比 200:1 で HPLI により注入しました。図 3 では、150 ppm のプロピンは、1,3-ブタジエンのメインピークに一部隠れています。サンプル量を 0.06 μ L に減らし、スプリット比を 10:1 にすれば、図 4 に示すように、プロピンを 1,3-ブタジエンから分離できます。この場合、20 ppm のプロピンがシグナル/ノイズ比 2.9 で検出されました。



GC 条件

カラム	HP-AL/KCL、50 m、0.53 mm、15 μ m
キャリアガス	He: 4 mL/min
サンプル量	0.5 μ L (液体)、HPLI の EPC フロー : 15 mL/min
注入スプリット比	200:1
オープン	80 $^{\circ}$ C (10 分ホールド)、5 $^{\circ}$ C/min で 80~100 $^{\circ}$ C、3 $^{\circ}$ C/min で 100~110 $^{\circ}$ C、15 $^{\circ}$ C/min で 110~180 $^{\circ}$ C (30 分ホールド)

図 3. サンプル量 0.5 μ L で HP-AL/KCL カラムを用いた場合のクロマトグラム



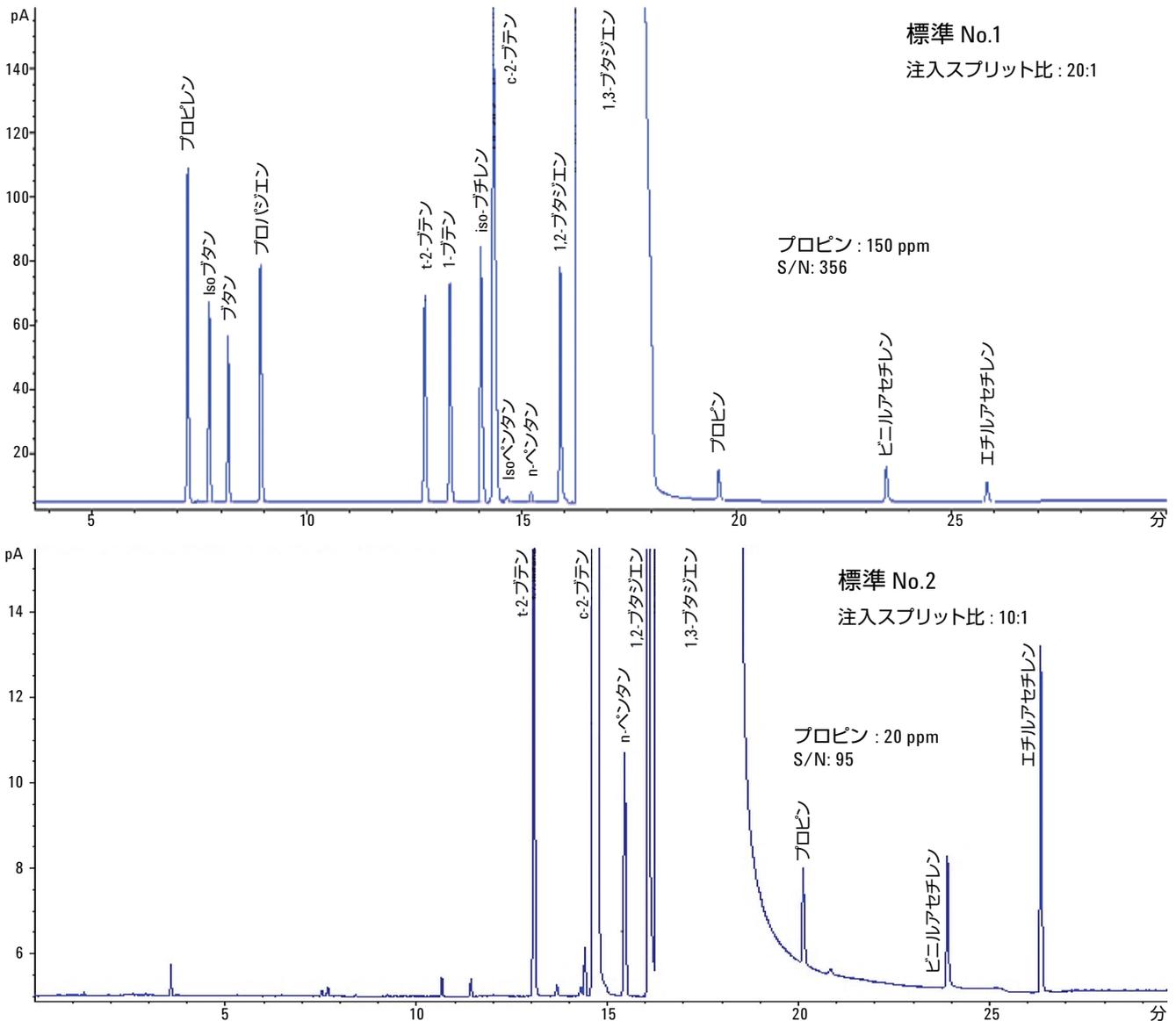
GC 条件

カラム	HP-AL/KCL、50 m、0.53 mm、15 μ m
キャリアガス	He: 5.6 mL/min
サンプル量	0.06 μ L (液体)、HPLI の EPC フロー : 10 mL/min
注入スプリット比	10:1
オープンプログラム	60 $^{\circ}$ C (3分ホールド維持)、5 $^{\circ}$ C/min で 60~105 $^{\circ}$ C (4分ホールド)、5 $^{\circ}$ C/min で 105~150 $^{\circ}$ C、 20 $^{\circ}$ C/min で 150~190 $^{\circ}$ C (30分ホールド)

図 4. サンプル量 0.06 μ L で HP-AL/KCL カラムを用いた場合のクロマトグラム

GS-アルミナでは、プロピンは1,3-ブタジエンの後に溶出します。大量の1,3-ブタジエンが存在しても、プロピンの測定にそれほど影響は出ません。図5に示すように、0.5 μL という大量のサンプルを注入し、標準 No.1 ではスプリット比 20:1、標準 No. 2 では 10:1 を用いました。20 ppm のプロピンを、S/N 95 で 1,3-ブタジ

エンから分離できました。このケースでは、20 ppm より濃度の低いプロピンも分析できます。プロパジエン、1,3-ブタジエンの直前に溶出する1,2-ブタジエンのなどの他の炭化水素不純物も良好に分離されています。



GC 条件

カラム GS-アルミナ 50 m、0.53 mm、10.00 μm
 キャリアガス He: 6.89 mL/min
 サンプル量 0.5 μL (液体)、HPLI の EPC フロー : 30 mL/min
 オープンプログラム 60 °C (3分ホールド)、5 °C/min で 60~105 °C (3分ホールド)、5 °C/min で 105~150 °C (2分ホールド)、30 °C/min で 150~180 °C (35分ホールド)

図5. サンプル量 0.5 μL で GS-アルミナカラムを用いた場合のクロマトグラム

ポストカラムバックフラッシュ

1,3-ブタジエンは反応性の高い分子であり、保管中の重合を防止するために、通常は反応阻害剤とともに保管されます。しかし、阻害剤が存在していても、長期間のうちに少量の1,3-ブタジエン二量体(4-ビニルシクロヘキサン)が生成されます。一般に、アルミナ PLOT カラムは二量体の分析に使用できず、二量体や他の重い不純物を30分にわたって高温で焼き出しをしてカラムから追い出す必要があります。そうしないと、残留物が以降の分析のRT再現性に影響を与えます。

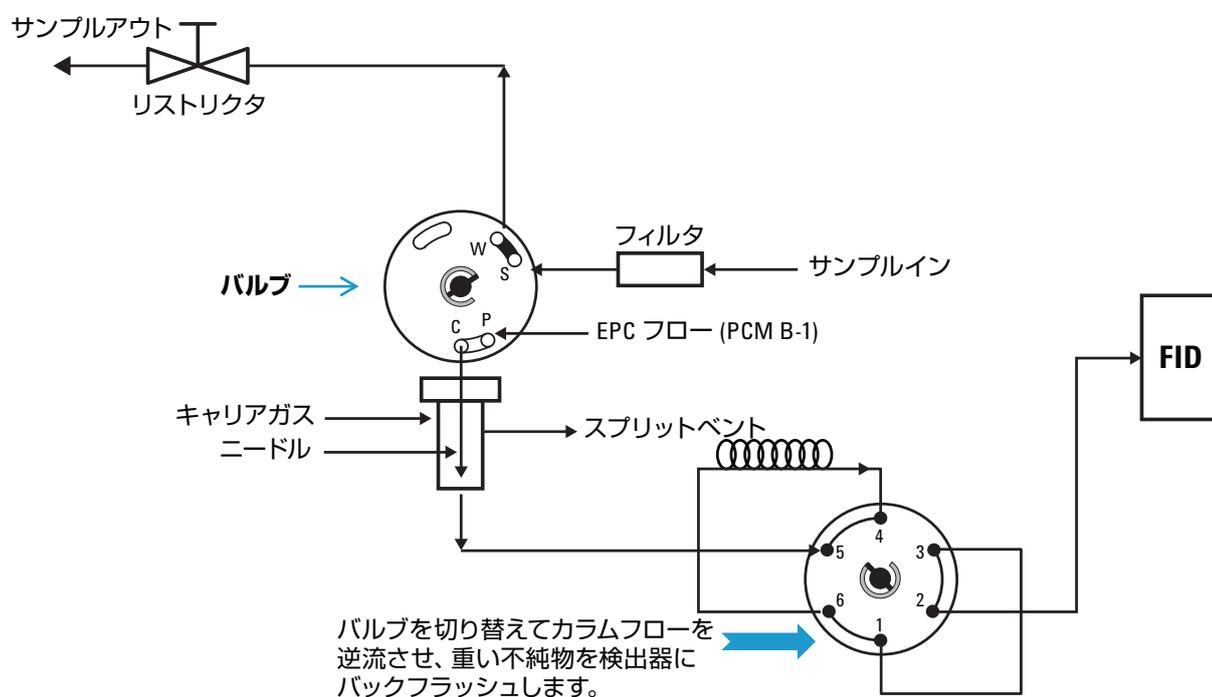
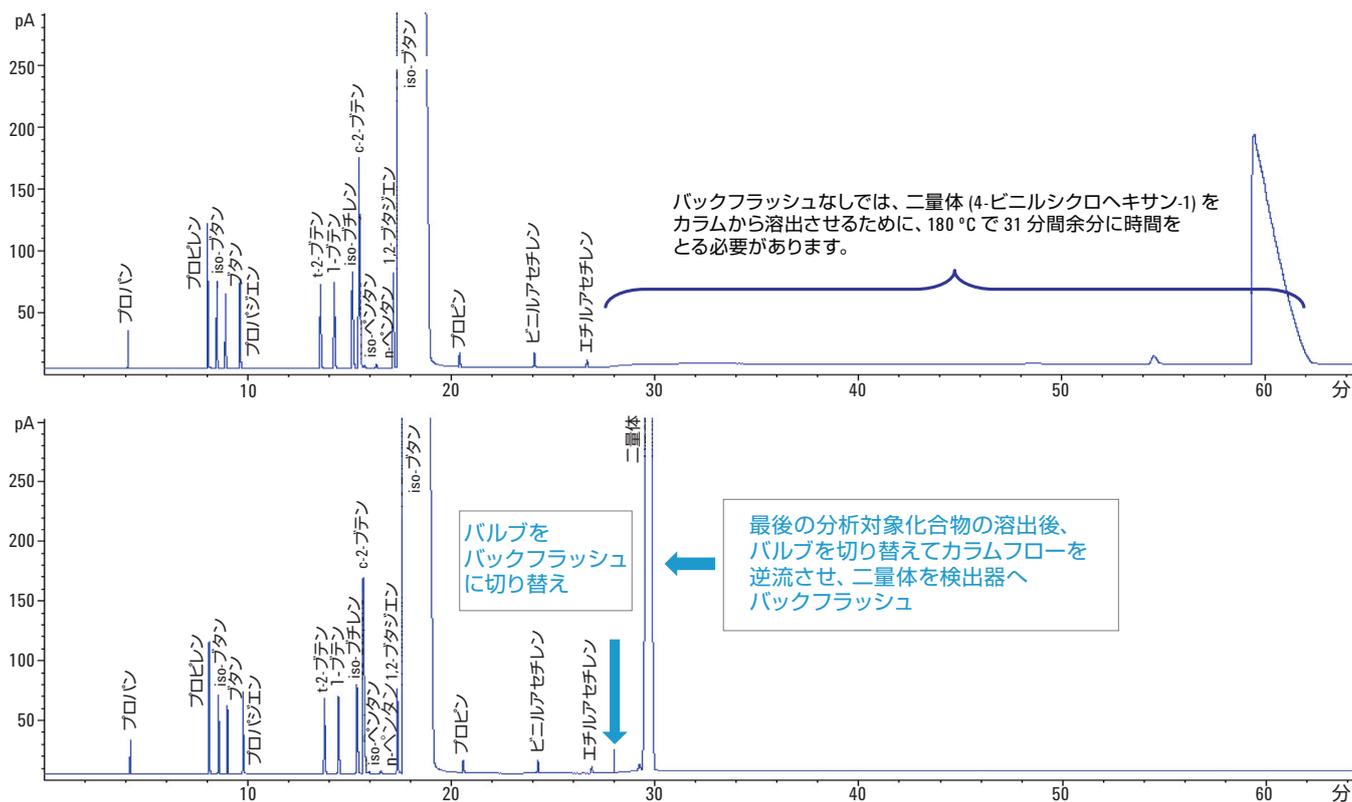


図 6. 構成 B - バックフラッシュ使用

構成 B では、PLOT GS-アルミナカラムの両端を 6 ポートバルブに接続して使用しています。この構成では、最後の分析対象化合物が溶出したあとでバルブを切り替え、カラムフローを逆流させることができます。これにより、二量体などの重い不純物が検出器にバックフラッシュされます。図 7 の下のクロマトグラムで示されているように、分析サイクル時間が大幅に短縮さ

れます。また、これにより二量体の分析が可能になります。バックフラッシュなしでは、図 7 の上のクロマトグラムからもわかるように、二量体をカラムから溶出させるために、180 °C で 31 分間余分に時間をとる必要があります。

すべての残留物がバックフラッシュされるため、RT の再現性が向上します。表 3 から、優れた再現性が見てとれます。



GC 条件は表 1 に記載

サンプル 標準 no.1

図 7. バックフラッシュを用いた場合と用いない場合の GS-アルミナカラムのクロマトグラム

表 3. バックフラッシュを用いた場合の再現性

化合物	面積 n=19			RT n=19		
	平均	STDEV	RSD%	平均	STDEV	RSD%
t-2-ブテン	29.178	0.115	0.39	13.816	0.007	0.05
c-2-ブテン	744.490	1.991	0.27	15.707	0.008	0.05
n-ペンタン	11.029	0.034	0.31	16.561	0.008	0.05
1,2-ブタジエン	76.324	0.232	0.30	17.408	0.007	0.04
1,3-ブタジエン	211309.669	563.114	0.27	17.672	0.009	0.05
プロピン	4.346	0.033	0.77	20.597	0.006	0.03
VA	5.865	0.028	0.47	24.255	0.006	0.03
EA	13.501	0.045	0.33	26.878	0.009	0.03
二量体	13772.325	33.166	0.24	29.771	0.018	0.06

サンプル: 標準 No.1

石油化学メーカーから入手した C4 混合物も分析しました。図 8 に示すように、他の軽質炭化水素不純物とともに、二量体が左右対称のピークとして検出されています。この分析では、サンプルシリンダーを窒素 100 psig で加圧しました。ヘリウムも使用可能です。

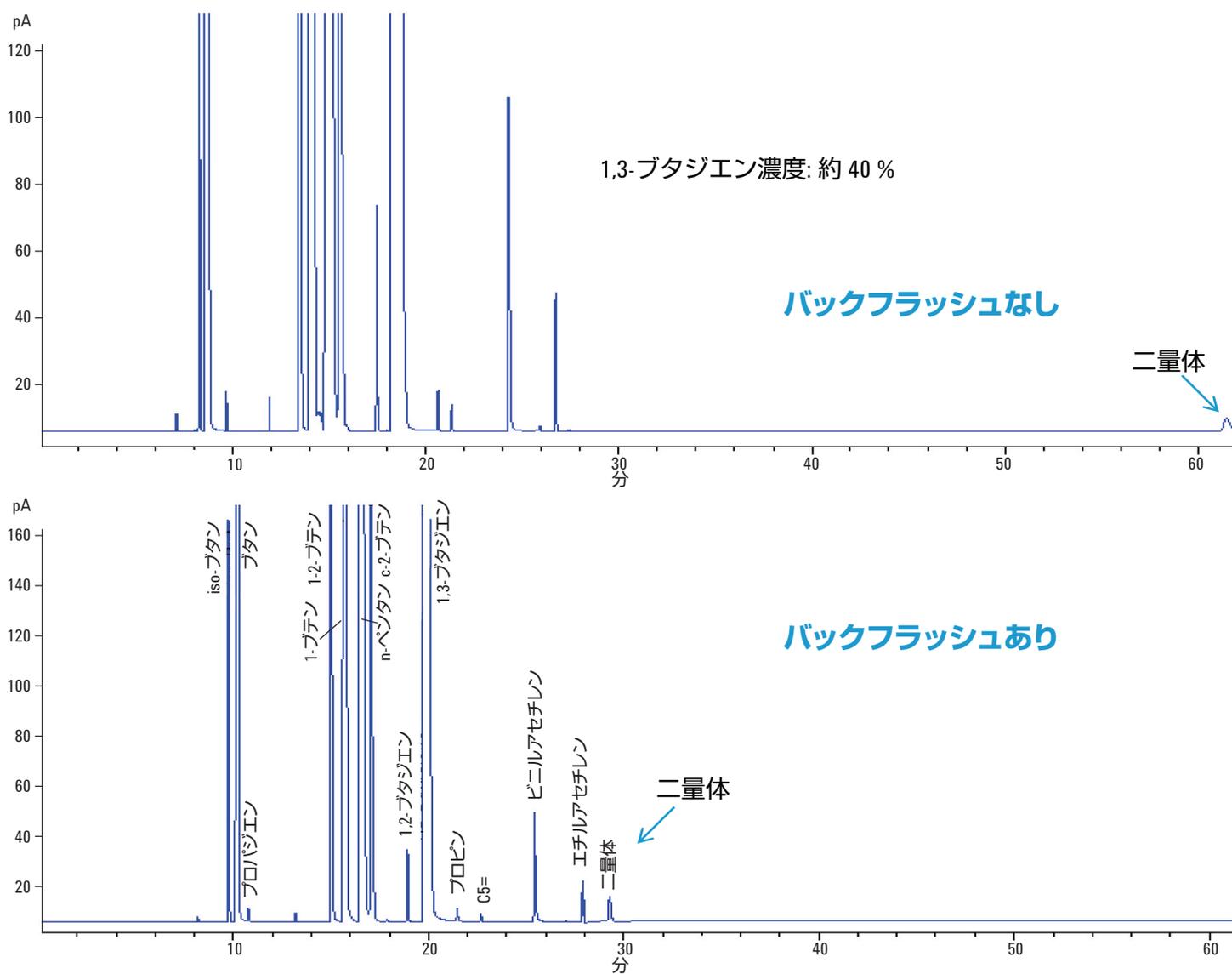


図 8. バックフラッシュを用いた場合と用いない場合の工場サンプル (混合 C4 ストリーム) のクロマトグラム

結論

カラムバックフラッシュモードの高圧液体インジェクタ (HPLI) を設置した Agilent 7890 シリーズ GC を使えば、1,3-ブタジエン中微量炭化水素不純物の分析精度が向上します。微量不純物分析では、GS-アルミナカラム (50 m × 0.53 mm、10.00 μm) とサンプル量 0.5 μL (液体) の組み合わせが最適なメソッドであることがわかりました。このメソッドには、以下の利点があります。

- モノマーグレードの 1,3-ブタジエンに含まれるプロピンなどの低濃度炭化水素不純物を分析可能
- HPLI により優れたピーク面積再現性が実現
- ポストカラムのバックフラッシュにより、二量体などの溶出の遅い化合物に求められる長い焼き出し時間を不要とし、分析サイクル時間を大幅に短縮
- バックフラッシュにより、RT 再現性が向上
 - 溶出の遅い化合物を除去
 - キャリーオーバーのないクリーンなベースラインを維持
 - ピーク位置が安定化

参考文献

1. ASTM D2593 – 93 (2009): Standard Test Method for Butadiene Purity and Hydrocarbon Impurities by Gas Chromatography, Annual Book of Standards, Volume 05.01, ASTM, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428 USA
2. GBT-6017 -2008: Butadiene for industrial use- Determination of purity and hydrocarbon impurities – Gas chromatographic method
3. D2426 – 93 (Reapproved 2009): Standard Test Method for Butadiene Dimer and Styrene in Butadiene Concentrates by Gas Chromatography, Annual Book of Standards, Volume 05.01, ASTM, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428 USA
4. High-Pressure Injection Device for the Agilent 7890A and 6890 Series Gas Chromatographs, Agilent Technologies publication 5989-8037EN, February 25, 2008

詳細情報

本文書のデータは代表的な結果を記載したものです。アジレント製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト www.agilent.com/chem/jp をご覧ください。

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc., 2012

Printed in Japan

November 29, 2012

5991-1499JAJP



Agilent Technologies