

# Agilent 7890B シリーズ GC を使用した ディーゼル、蒸留液および原料油中 ジベンゾチオフェンの検出

## アプリケーションノート

石油精製

### 著者

Roger L Firor  
Agilent Technologies, Inc.  
2850 Centerville Rd  
Wilmington, DE 19808

### 要約

新しい高温炎光光度検出器 (FPD) を備えた Agilent 7890B シリーズ GC を使用して、サイクルオイルや接触分解装置の供給油など、重質燃料や原料油に含まれるベンゾチオフェンの硫黄化合物分布を測定しました。キャピラリー・フロー・テクノロジー (CFT) のひとつである Deans スイッチを使用し、HP-1 カラムで行った分離の選択した部分を中極性の DB-17HT カラムにハートカットすることで、クエンチングを最小限に抑え、硫黄化合物の分離を向上しました。ライトサイクルオイル (LCO) およびその他の原料油に含まれるアルキルジベンゾチオフェンを分析し、同定を行いました。



Agilent Technologies

## はじめに

製油業界にとって、クリーンな燃料の要件を満たすための精製プロセスを調整および最適化するには、原料油中の硫黄分布の情報を得ることが非常に重要です。燃料および蒸留液の硫黄レベルは、環境規制により低く抑えられつつあります。また、ジベンゾチオフェン類の分布に関する情報は、水素化処理の触媒の最適化にも役立ちます。高温機能を備え、感度が向上した 7890B シリーズ GC の新しい炎光光度検出器は、ライトサイクルオイル (LCO) などの混合原料に含まれる硫黄を測定するための理想的な使いやすいツールです。水素化処理または水素化分解では、最終生成物の硫黄レベルを最小限に抑えるために、ジベンゾチオフェンのプロファイリングが特に重要です。そのため、硫黄含有量の詳細情報は、これらの最適な処理条件を得るために不可欠です。これには、ジベンゾチオフェン、メチル (C1) 置換ジベンゾチオフェン、ジメチル (C2) ジベンゾチオフェン、C3 および C4 ジベンゾチオフェンが含まれます。最適な結果を得るには、300 °C を超える温度で FPD を動作させる必要があります。FPD を使用してさらに分離・検出を行うためにベンゾチオフェン領域を中極性カラム DB-17HT 30 m × 0.25 mm × 0.15 μm にハートカットする CFT Deans スイッチシステムを使用しました。このシステムを用いることで、炭化水素との共溶出によるクエンチングが発生する可能性が軽減されます。

## 実験方法

図 1 に、この実験で使用したシステム図を示します。複雑な炭化水素を含む原料油で生じる共溶出を最小限に抑えるために、1 次元分離の選択した部分をハートカットし、中極性カラムで 2 次元分離できるように Deans スイッチを使用しました。このアプローチでは共溶出を完全に排除することはできませんが、大幅に削減して硫黄分布の測定を向上することができます。炭化水素が共溶出すると、FPD でクエンチング効果が現れることがあります。新しい FPD+ は 2.5 pg 硫黄/秒の優れた感度を備えています。

ディーゼル燃料または LCO などの炭化水素燃料や原料油は、図 1 に示すシステム構成で完全に溶出させることができます。これ以上の重質の原料油を注入すると、この実験で用いたカラムの最高使用温度ではサンプルを完全に溶出できません。薄い固定相を用いた内径 0.53 mm の短いカラムを使用することもできますが、分離は十分ではなく、ジベンゾチオフェンの溶出範囲でクエンチング効果が顕著になります。多くのパージ付き CFT デバイスと同様に、Deans スイッチもバックフラッシュが可能であり、これを用いることで、一般に使用される高分離能カラムセットで重質原料油の分析が可能になります。ガスオイル原料油の分析時にはバックフラッシュメソッドを使用しました。サンプル導入は、マルチモード注入口 (MMI) による昇温プログラムを用いたスプリットモードで行いました。この注入口はバックフラッシュメソッドにも適しています。

今回の分析に用いたバックフラッシュを使用しないメソッドとバックフラッシュを使用したメソッドの機器パラメータをそれぞれ表 1 および 2 に示します。

FPD+ を使用した Agilent 7890B シリーズ GC Deans 構成

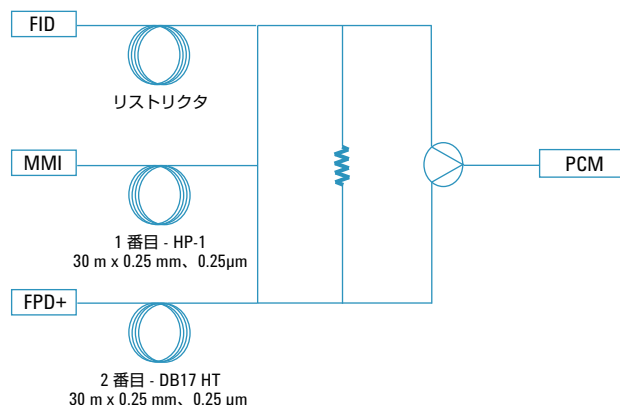


図 1. Deans スイッチを使用した FPD+ システム

表 1. 機器パラメータ

ガスクロマトグラフ	Agilent 7890B シリーズ GC
注入ポート	マルチモード注入口 (MMI)
MMI プログラム	250 °C (0 分) – 50 °C/分 – 350 °C
スプリット比	可変、25~150 : 1
ALS	7693A、1 μL
オープンプログラム	40 °C (0 分) – 10 °C/分-250 °C (10 分) – 15 °C/min – 350 °C (10 分)
MMI	1.25 mL/min、定流量モード、28.3 psi (40 °C)
PCM A-1	2.20 mL/min、定流量モード、20.7 psi
FPD+	トランスファライン 325~360 °C エミッションブロック 150 °C 水素 60 mL/min、空気 60 mL/min、 メイクアップ 60 mL/min
FPD モード	定流量メイクアップ + 燃料
FPD データレート	5 Hz
カラム 1	HP-1 30 m x 0.25 mm、0.25 μm
カラム 2	DB17-HT 30 m x 0.25 mm、0.25 μm
Deans カットウィンドウ	18~24 分、20~24 分

表 2. 一般的なバックフラッシュメソッドのパラメータ  
(記載のないパラメータは表 1 と同一)

流量プログラムカラム 1 (MMI)	1.25 mL/min (27 分) – 100 mL/min 2 – 3.6 mL/min
流量プログラムカラム 2 (PCM A-1)	2.2 mL/min (27 分) – 100 mL/min 2 – 4 mL/min
Deans カットウィンドウ	23~25 分、25~26 分
硫黄標準	アルキル化ジベンゾチオフェン

## 結果と考察

高温で動作できるように FPD の設計を変更しました。エミッションブロックとトランスファラインの温度を独立して制御できるゾーン加熱構成を実装しました。これによって、トランスファラインを最大 400 °C で使用しながら、発光ブロックを最適な 150 °C に維持することが可能です。この結果、重質の原料油や蒸留液を分析できるようになります。トランスファラインはアジレント独自のプロセスで不活性処理されているため、硫黄化合物の吸着や反応を避けることができます。

この実験で分析した燃料および蒸留液には、輸送用 (道路用) ディーゼル燃料、LCO、および分解ガスオイルが含まれます。水素化脱硫 (HDS) 反応において、ジベンゾチオフェンは非常に大きな影響を及ぼします。そのため、これらの化合物の分布はプロセスエンジニアにとって非常に重要な情報です。また、この情報はプロセスの最適化に加えて、完成品の最終的な硫黄レベルの認定にも役立ちます。ディーゼル燃料から 540 °C を超える高沸点成分を含むガスオイル原料油まで、幅広い種類のサンプル分析を本アプリケーションで紹介します。

Deans スイッチは、一般的な 2D 分離とは異なる方法で使用しました。通常は、非常に狭いカットウィンドウを使用して、干渉する複雑なマトリックスから 1 つの化合物を第 2 のカラムで分離します。ここでは、数分間の広いカットウィンドウを使用して、化合物グループまたは化合物群を第 2 のカラムにハートカットしました。これは、1 次元カラムと 2 次元カラムの双方の選択性によって硫黄化学種を炭化水素から分離するものです。炭化水素の一部の共溶出が排除できないため、硫黄発光を阻害する炭化水素によるクエンチングが多少発生する可能性があります。化合物は、純粋な標準を個々に分析することにより、リテンションタイムから同定しました。硫黄標準は Chiron AS (ノルウェー) から購入しました。

## 道路用ディーゼル燃料

米国では、現在の道路用ディーゼル燃料の最大総硫黄濃度は 15 ppm です。この硫黄の多くがさまざまなジベンゾチオフェン類として存在しています。最も存在量の多い 4,6 ジメチルジベンゾチオフェン (重量 % で硫黄が 15.1 %) の検量線を作成しました。FPD は励起 S2 の発光による 2 次反応を示します。4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの ppm に対して面積の平方根をプロットすると直線のデータが得られました。これを図 2 に示します。

図 3 に、18~24 分に Deans ハートカットした時の C2 および C3 ジベンゾチオフェンのクロマトグラムを示します。道路用ディーゼル燃料の残留している大部分の硫黄はこれらの化合物が代表的なものです。早い時間にハートカットしても硫黄化合物はあまり検出されません。4,6-DM DBT のキャリブレーションにより定量を行った結果、このハートカットした硫黄化合物の含有量は約 1.5 ppm となります。ディーゼル燃料の硫黄分布はさまざまな技術により広く研究されてきました [1]。

## ライトサイクルオイル

精製方法が違う 2 つのライトサイクルオイルについて分析を行いました。この 2 つは、精製処理方法が違うため、硫黄の濃度レベルと化合物分布が異なることが予想されました。両方のサンプルに使用したカットウィンドウは、大部分のジベンゾチオフェンを取り込むように 18~24 分に設定を行いました。一つ目のサンプルである LC01 は複雑な分布を示しました。ここでは、ジベンゾチオフェンおよび 4-メチルジベンゾチオフェンが主要な化合物です。FID および FPD+ のクロマトグラムを、それぞれ図 4A および 4B に示します。図 5 に示す 2 つ目のサンプルである LC02 には主にジベンゾチオフェンと 4-メチルジベンゾチオフェンが含まれていました。サイクルオイルの硫黄化合物については広く研究されてきました [2, 3]。

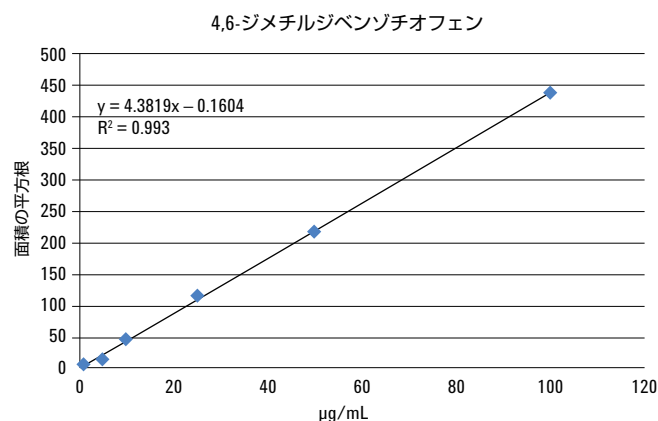


図 2. 1~100 ppm の 4,6 ジメチルジベンゾチオフェンの検量線。  
(スプリット比は 25:1)

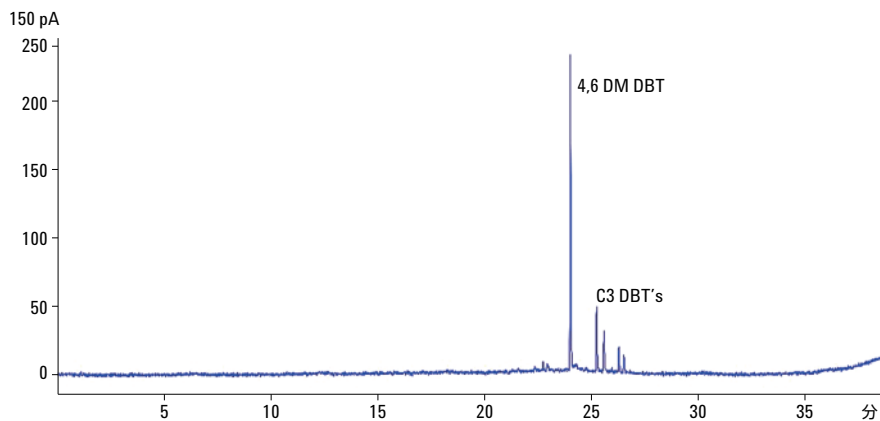


図 3. 道路用ディーゼル燃料のクロマトグラム (Deans カット 18~24 分、トランスファライン温度 : 325 °C、FPD 発光ブロック温度 : 150 °C)

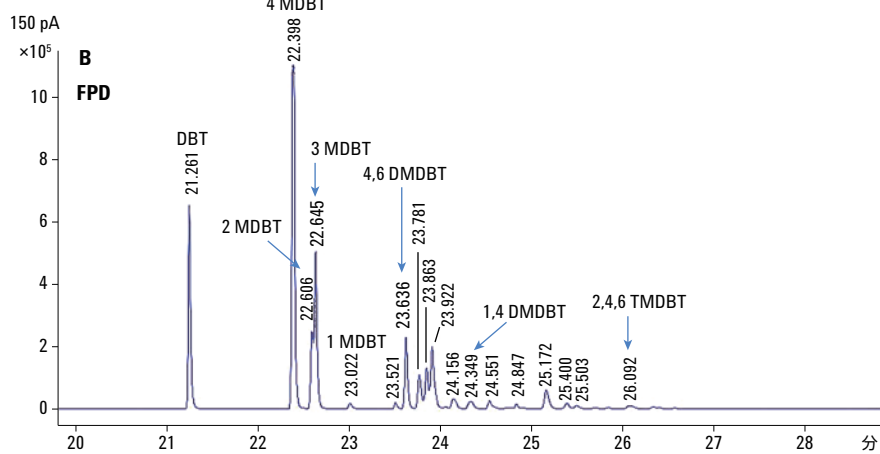
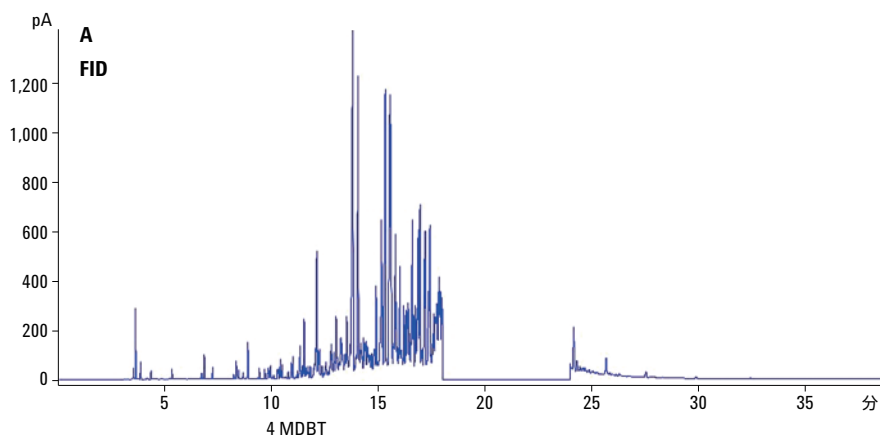


図 4. CFT Deans スイッチシステムと Agilent 7890B シリーズ GC FPD を使用した LC01 中置換ジベンゾチオフェンのクロマトグラム (トランスファライン温度 : 350 °C、FPD 発光ブロック温度 : 150 °C、カラム 1 : HP-1ms 30 m x 0.25 mm、0.25 μm、カラム 2 : DB-17HT 30 m x 0.25 mm、0.15 μm、Deans カット 18~24 分)

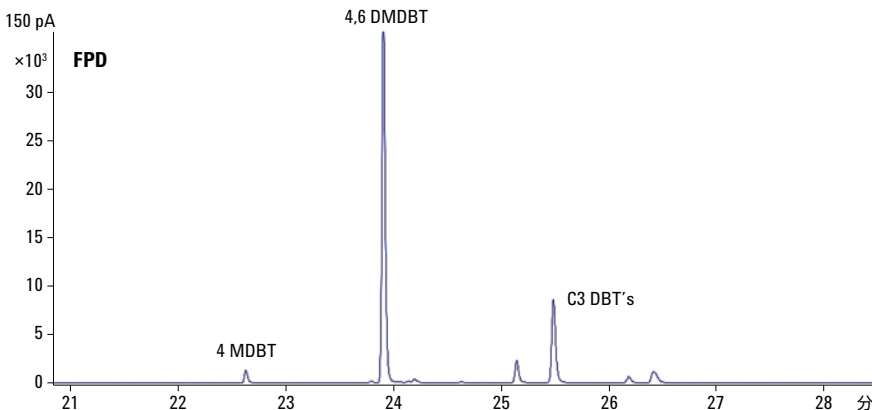


図 5. 低レベルのジベンゾチオフェンを示すサンプル LC02 の FPD クロマトグラム  
(Deans カット : 18~24 分)

## 分解ガスオイル

パージ付きユニオンやパージ付きスプリッタなどの CFT デバイスと同様に、Deans スイッチもバックフラッシュを使用することができます。したがって、ハートカットとバックフラッシュの両方の機能を 1 つの分析に組み込むことができます。これらの両方の機能を組み込み、炭素数が 50 以上の炭化水素を含む原料油の分析が可能な GC メソッドを開発しました。分析するガスオイルは、トルエンで 1~5 倍に希釈しました。通常は、カラムを保護し、長い分析時間または高温の空焼きを避けるために、C30 またはそれ以下の炭化水素が溶出した直後にバックフラッシュをプログラミングします。図 6 に、ハートカットとバックフラッシュのタイミング

を表す FID クロマトグラムを示します。今回使用したサンプルのように FCC には大量の硫黄が含まれており、特にこのハートカットで選択した沸点範囲で非常に複雑な高分子硫黄化合物の分布を示します。これは図 7 で明らかです。ベンゾナフトチオフェン化合物もこの分画に含まれる可能性があります。共溶出の可能性が上がると、この範囲でクエンチングが発生しやすくなります。ただし、ハートカットが 20~24 分の図 8 に示したように、リテンションタイムによっていくつかの化合物を同定できます。このような分布は、アルキル置換によって生じる立体障害の研究に有効です [4]。

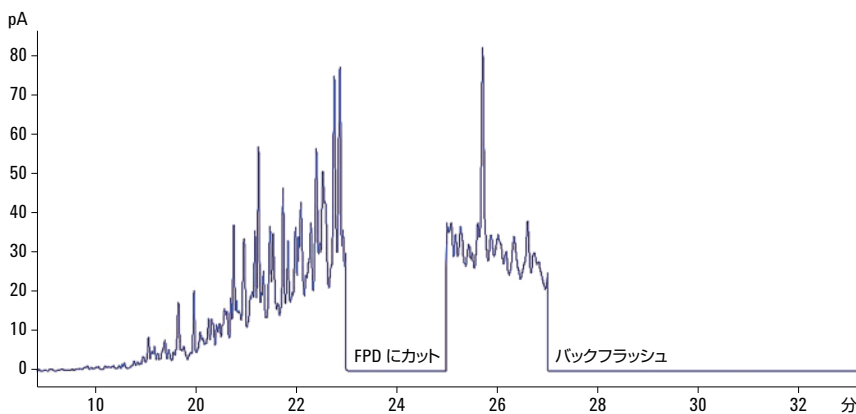


図 6. 分解ガスオイルの FID クロマトグラム (23~25 分の Deans カットと 27 分に始まるバックフラッシュが明らかに示されています)

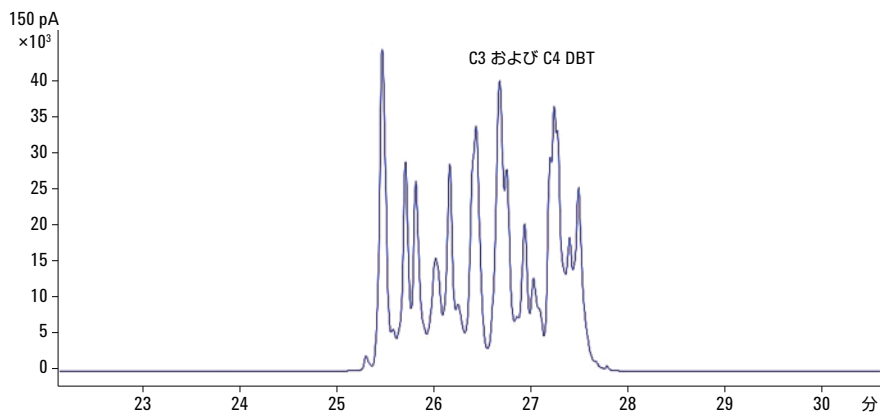


図 7. 分解ガスオイルの FPD クロマトグラム 1 (23~25 分のハートカット、FPD 温度: 360 °C。  
C3 および C4 アルキルジベンゾチオフェンの分布が示されています)

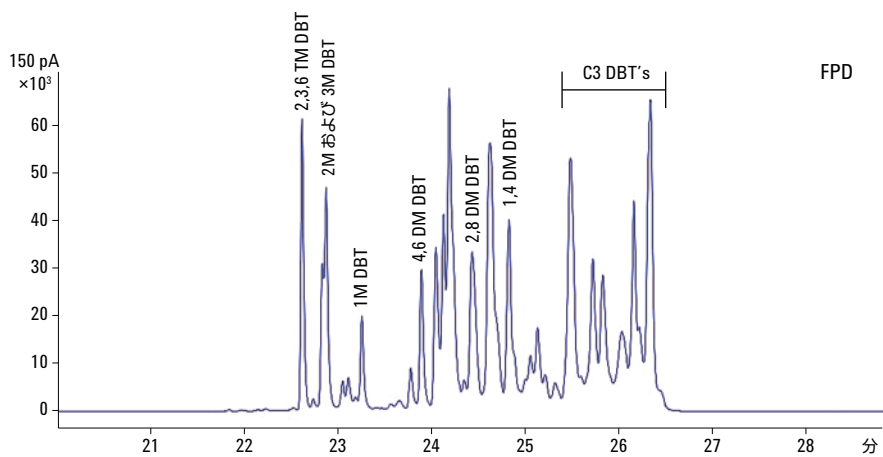


図 8. 分解ガスオイルの FPD クロマトグラム 2 (20~24 分のハートカット。C2 および C3 アルキルジ  
ベンゾチオフェンの分布が示されています)

## 結論

Agilent 7890B シリーズ GC で使用できる新しい炎光光度検出器は、400 °C の高温で動作させることができるため、燃料、蒸留液および原料油などの新たな分野のアプリケーションに適用することができます。選択性を最大化し、共溶出を最小限に抑えるために、2D 分離システムである Deans スイッチを使用し、無極性 HP-1 または DB-1 カラムから中極性 DB-17HT カラムへのハートカットを行いました。ただし、他のカラムの組み合わせも必要に応じて使用できます。Deans スイッチは、バックフラッシュモードを使用することができます。バックフラッシュを使用することにより、最高使用温度が 350 °C のカラムセットに損傷を与えることなく、炭素数が 50 を超える重質蒸留液および原料油を分析することができます。また、重質分画のバックフラッシュにより分析時間の短縮が可能です。本システムでは、幅広い蒸留液、燃料および原料油のアルキルジベンゾチオフェンの分布を正しく測定することができます。

## 参考文献

1. X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, "Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Diesel Fuel", *Ind. Eng. Chem.Res.*1994, 33, 218-222.
2. S. Shin, H. Yang, K. Sakanishi, I. Mochida, D. Grudoski, J. Shinn, "Inhibition and Deactivation in Staged Hydrodenitrogenation and Hydrodesulfurization of Medium Cycle Oil over NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst", *Applied Catalysis A:General* 205 ,2001, 101-108
3. V. Thakkar, S. Abdo, V. Gembicki, J. Mc Gehee, "LCO Upgrading, A Novel Approach for Greater Added Value and Improved Returns", UOP LLC, Des Plaines, Ill, 2005.
4. X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, "Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Vacuum Gas Oil", *Ind. Eng. Chem.Res.*, 1996, 35, 2487-2494.

## 詳細情報

これらのデータは一般的な結果を示したものです。アジレントの製品とサービスの詳細については、アジレントの Web サイト ([www.aglient.com/chem/jp](http://www.aglient.com/chem/jp)) をご覧ください。

[www.agilent.com/chem/jp](http://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。

本資料に記載の情報、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。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2013

Printed in Japan

January 28, 2013

5991-1752JAJP



**Agilent Technologies**