

Agilent 7890B GC システムと G3507A ラージバルブオープン、 マイクロパックドカラムを用いた 高速リファイナリガス分析システム

アプリケーションノート

石油精製

著者

Roger L Firor
Agilent Technologies, Inc.
3850 Centerville Rd
Wilmington, De 19808

概要

3つの検出器を搭載した Agilent 7890B GC システムを用いて、リファイナリガスを測定しました。FID とアルミナ PLOT を用いたチャンネル 1 は、メタンから C6+ までの炭化水素に使用しました。チャンネル 3 では水素を測定し、キャリアガスには窒素を使用しました。無機ガスと硫化水素については、ヘリウムキャリアによる一定温度で G3507A ラージバルブオープン (LVO) を用いて、チャンネル 2 で測定しました。無機ガス測定では、マイクロパックドカラム (外径 1/16、内径 1.00 mm) を使用しました。チャンネル 1 と 3 については、7890B GC システムのメインオープンでカラムとともに温度プログラムをおこないました。分析時間は、硫化水素測定を含めて、およそ 8.5 分でした。



Agilent Technologies

はじめに

リファイナリガスの分析は、製油所の工程管理には欠かせない測定です。一般的には、C5とC6 (C6+) までの炭化水素を分析し、合成炭化水素としてデータを管理しています。炭化水素のほか、無機ガスも測定する必要があります。濃度範囲の広い水素の測定も必要です。また、硫化水素や硫化カルボニルなどの硫黄含有成分の分析も必要とされる場合があります。

ここで紹介するリファイナリガスアナライザ (RGA) システムは、炭化水素分離用の PLOT カラムを除き、1/16 インチのマイクロパックド UltiMetal カラムを使用します。無機ガスおよび硫化水素の分離に使用する 3 つの 1/16 インチカラムは、ラージバルブオープン (LVO) 内に設置され、分析全体をつうじて一定温度に保たれます。カラムは 2 つの 1 5/8 インチマンドレルに巻きつけています。これにより、安定した酸素測定も実現します。

実験手法

カラムおよびバルブの構成を図 1 に示しています。このシステムでは 7 つのカラムを使用しました。カラム 1 から 3 までは、マイクロパックドカラムで、ラージバルブオープン内の 2 つの 1 5/8 インチマンドレルに巻きつけています。これにより、優れた温度安定性が得られます。7890B のメインオープン内のカラム 4 および 5 は、1/8 インチのパックドカラムです。同じく 7890B のメインオープンにあるカラム 6 および 7 はキャピラリカラムで、C9 までの炭化水素の分離に使用します。C9 を超える炭化水素を含むサンプルは、このシステムには注入できません。側面に設置された TCD は、窒素をキャリアガスとし、水素の測定に使用しました。フローソースは、2 つの PCM およびスプリット/スプリットレス注入口から供給しました。

おもなシステムパラメータを表 1 に示しています。

表 1. 機器パラメータ

スプリット/スプリットレス注入口	120 °C、He キャリア、100:1 スプリット
FID (フロント)	250 °C
TCD (リア)	260 °C、He キャリア、Ref. 30 mL/min、 メイクアップ 2 mL/min
TCD (側面)	250 °C、N2 キャリア、Ref. 45 mL/min、 メイクアップ 2 mL/min、ネガティブ極性
メインオープンプログラム	60 °C (1 分)、20 °C/min で 60~80 °C、 30 °C/min で 80~190 °C
ラージバルブオープン	65 °C および 70 °C で一定温度

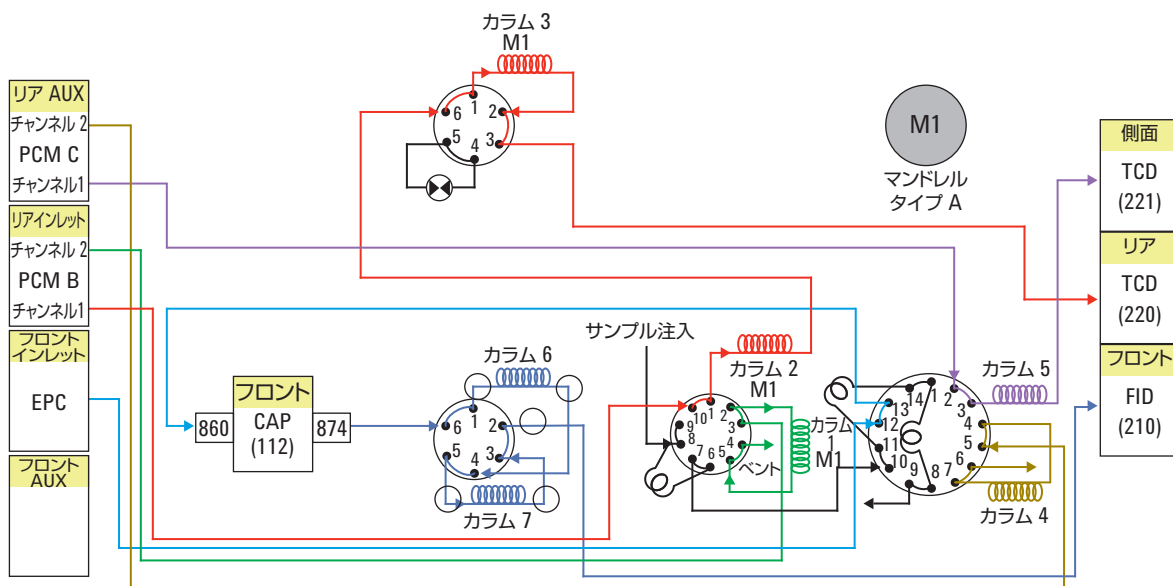


図 1. システム構成。カラム 1、2、3 は、1 5/8 インチのマンドレルに巻きつけています。

結果と考察

おもなリファイナリガス成分の再現性データを表 2 に示しています。LVO を 70 °C に設定した場合のリテンションタイムと面積の % RSD を示しています。一般的な RGA 分析の定量範囲を表 3 に示しています。H₂S および COS を測定する必要がある場合は、UltiMetal 不活性処理が施されたカラムチューブおよびハステロイ C 製のバルブを使用する必要があります。サンプルループも不活性化処理されたループにする必要があります。

表 2. 70 °C に設定した LVO を用いた 50 回分析シーケンスにおける RGA 化合物の %RSD。

化合物	濃度 (%)	RT (RSD)	面積 (RSD)
C6+	0.06	0.027	0.28
メタン (FID)	4.99	0.006	0.14
エタン (FID)	4.00	0.011	0.15
n-ブタン	0.30	0.045	0.15
t-2-ブタン	0.30	0.059	0.17
1-ブテン	0.30	0.059	0.21
n-ペンタン	0.10	0.038	0.20
水素	12.10	0.036	0.15
酸素	2.98	0.026	0.64
窒素	バランス	0.022	0.18
一酸化炭素	1.52	0.035	0.15
二酸化炭素	2.01	0.086	0.15
メタン (TCD)	4.99	0.031	0.16
エタン (TCD)	4.00	0.09	0.16
硫化水素	0.50	0.215	4.80

表 3. おもな化合物 MDL ガイドライン

化合物	上限
炭化水素	0.01 モル %
硫化水素	500 ppm
硫化カルボニル	300 ppm
水素	0.01 モル %
O ₂ 、N ₂ 、CO、CO ₂	0.01 モル %

RGA および NGA 構成の温度プログラムを用いた無機ガス分析チャンネルでおきる可能性がある問題としては、多孔性ポリマーでの O₂ の化学吸着に起因する経時的な酸素のレスポンスの低下があります。この現象は、ラージバルブオープンを使用することで、軽減ができます。これは、無機ガス分析に関連するすべてのカラムが一定温度で温度コントロールされるためです。図 2A と 2B に、温度 70 °C および 75 °C に設定した LVO における 45 回分析の酸素面積プロットを示しています。システム起動時の影響を除外するため、最初の 2 回の分析は含まれていません。いずれの温度でも、優れたピーク面積の安定性が得られています。

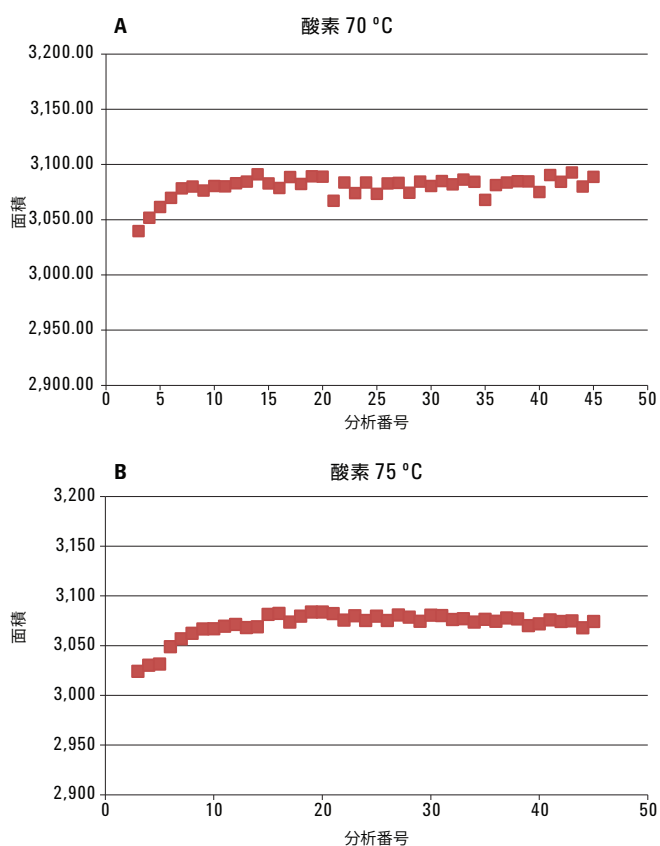


図 2. A) 70 °C の LVO を用いた 45 回分析シーケンスにおける酸素
B) 75 °C の LVO を用いた 45 回分析シーケンスにおける酸素

図3には、アルミナ PLOT カラムを用いた FID チャンネルにおけるリファイナリガス確認用サンプル (p/n 5190-0519) の分離結果を示しています。無機ガスチャンネル (TCD1) における 0.50 % の硫化水素の分離結果を、図4に示しています。70 °C に設定したラージバルブオープンでは、分析時間は 8 分程度です。

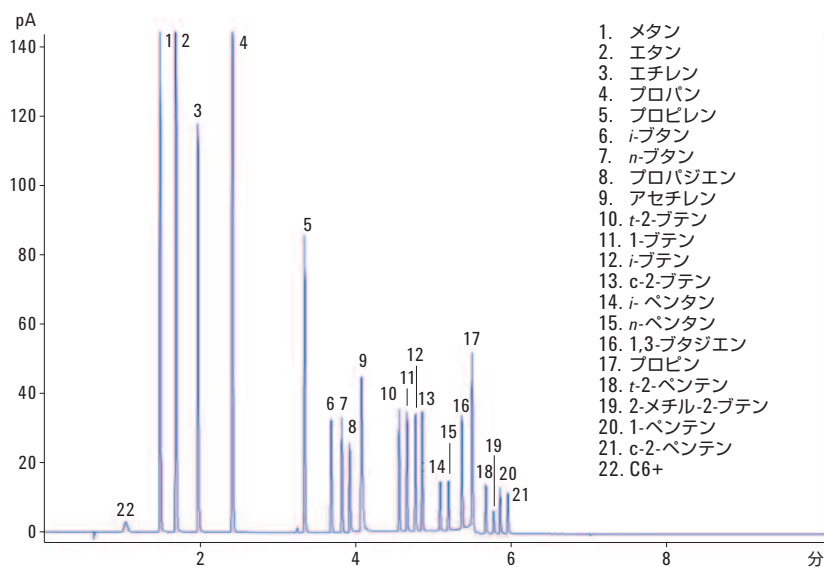


図3. FID チャンネルの分析例と化合物番号。サンプルは RGA 確認用サンプル (p/n 5190-0519、日本では販売していません。)

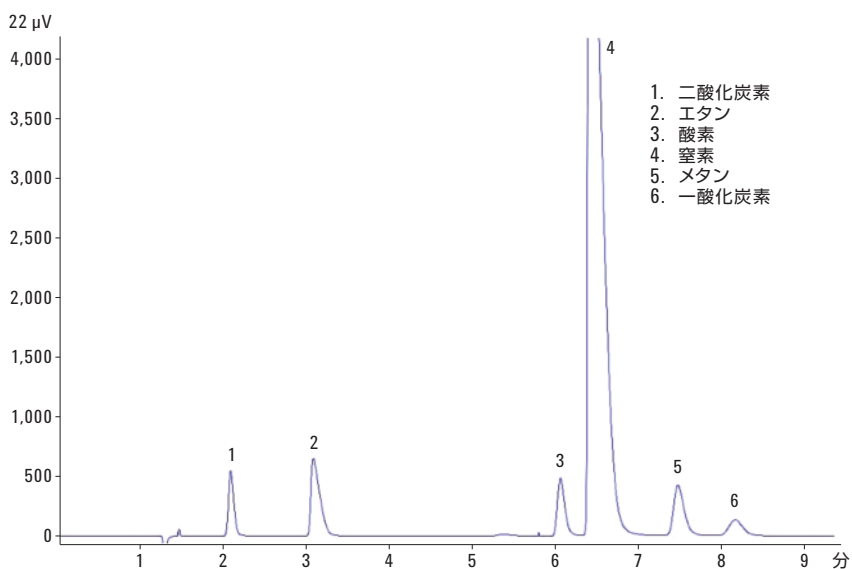


図4. 70 °C の LVO における無機ガスチャンネル (TCD1) の分析例

結論

G3507A ラージバルブオープンを使えば、従来のパッキドカラムをベースにしたリファイナリガスアナライザの性能と柔軟性が向上します。LV0 の温度コントロールは、7890B のメインオープンからは完全に独立しています。マイクロパッキドカラムにより、バランスのとれたスピードとキャパシティが得られます。このシステムでは、RGA 分析を 8 分でおこなうことができます。また、一般的な RGA 化合物濃度範囲に対応しています。極端な (高いまたは低い) 化合物濃度範囲の炭化水素ストリームを注入する場合は、結果が変動する可能性があります。この分析では、無機ガスチャンネル分離に用いたマイクロパッキドカラムを比較的低い (80 °C 未満) 温度で一定温度に保ったため、安定した酸素のレスポンスが得られました。バルブのタイミングを調節し、分析時間を長くすることで、硫化水素と硫化カルボニルも分析することができました。このシステムでは、すべての一般的な RGA 成分で、優れた %RSD が得られました。

LV0 は、最大 6 つの加熱バルブに対応することができます。1 つのバルブポジションは、各カラムに使用するラージマンドレルにあてられます。ラージマンドレルは、15 フィートまでの 1/8 インチメタルカラムに対応可能です。対応するバルブは、4、6、10、14 ポートです。

製品情報

アジレントでは、ニーズに合わせて、最適な RGA システムを提供しております。詳しくはお問い合わせください。

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.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

November 21, 2013

5991-3534JAJP



Agilent Technologies