

Agilent 7890B GC システムと G3507A ラージバルブオープンを用いた パックドカラムリファイナリガス 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 チャンネル検出器を搭載した Agilent 7890B GC システムでリファイナリーガスの測定を行いました。チャンネル1はFIDとアルミナ PLOT カラムを使い、メタンから C6+ の炭化水素を測定します。水素はチャンネル3で測定し、キャリアガスは窒素を使用します。チャンネル2はG3507Aのラージバルブオープン(LVO)での一定温度の追加オープンとヘリウムキャリアを用い無機ガスと硫化水素を測定します。分析時間は15分から18分程度で終了します。



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分析です。一般的には、異性体を含む C1 から C5 までの炭化水素と C6+ の炭化水素を詳細に分析し、合成炭化水素としてデータ管理をおこないます。炭化水素のほか、無機ガスも分析する必要があります。濃度範囲の広い水素の分析も必要です。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、1/8 インチのパックド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 1/8 インチパックドカラムは、G3507A LVO 内に設置され、一定温度で加温されます。これにより、無機ガス分離を微調整するためのさらなる柔軟性が得られるほか、安定した酸素測定も実現します。このパックドカラムを昇温プログラミングにさらすと、充填剤である多孔性ポリマーが微量の酸素ピークのレスポンスを低減させる場合があります。G3507A LVO を使えば、そうした状況を改善できます。

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 1~5 は 1/8 インチのパックドカラムです。5 つのパックドカラムのうち、1~3 は LVO 内にあり、1 5/8 インチおよび 1 インチマンドレルに巻きつけています。これにより、極めて優れた温度安定性が実現します。カバーを外した LVO の写真を図 2 に示しています。カラムごとのマンドレルによる直接カラム加熱の仕組みに注目してください。カラム 6 および 7 はキャピラリカラムで、7890B GC のメインオープン内にあります。これは 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。

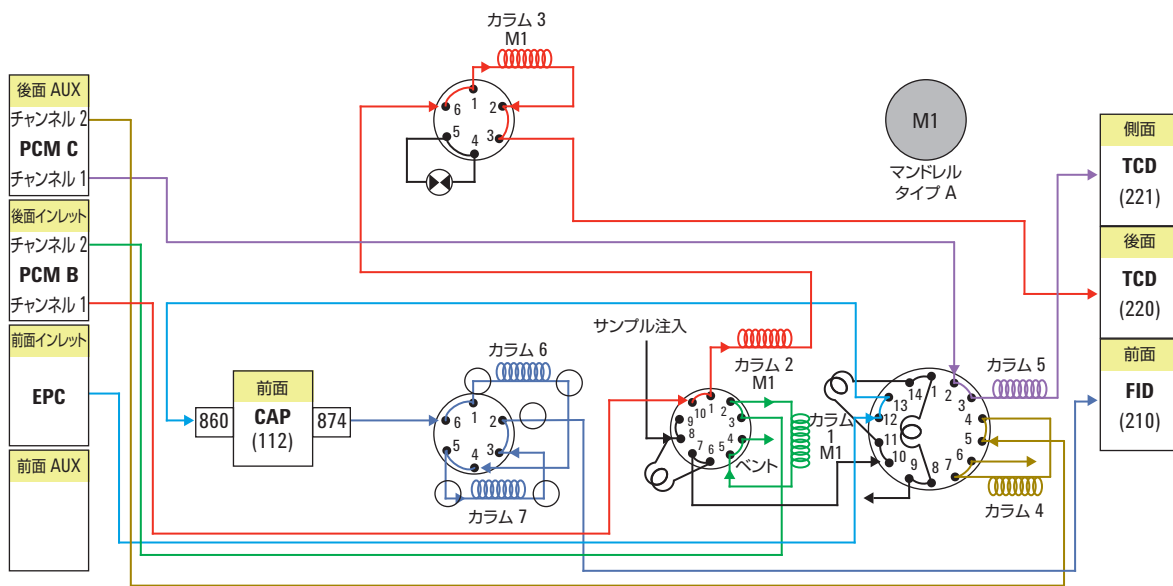


図 1. システムのバルブ概略図。カラム 1 は 1 インチのマンドレル、カラム 2 および 3 は 1 5/8 インチのマンドレルに巻きつけています。

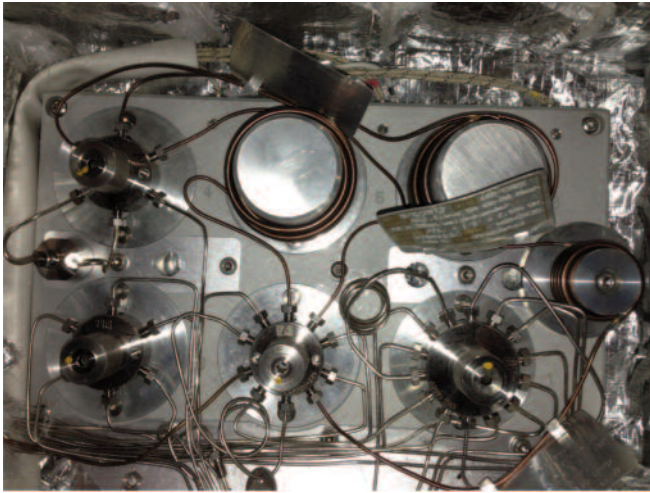


図 2. カラムを設置してカバーを外した状態の LVO。カラム 1、2、3 を示しています。

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、N ₂ 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 で等温

結果と考察

おもなファイナリガス成分のカスタム混合ガス分析の再現性を、表 2 に示しています。LVO を 65 °C および 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 製のバルブを使用します。サンプルループも UltiMetal 製にします。

表 2. 65 °C および 70 °C に設定した LVO における RGA 化合物のリテンションタイム (RT) と面積の %RSD

化合物	濃度 (%)	RT 65 °C	RT 70 °C	面積 65 °C	面積 70 °C
C6+	0.06	0.026	0.022	0.35	0.31
メタン (FID)	4.99	0.009	0.011	0.19	0.12
エタン (FID)	4.00	0.020	0.016	0.21	0.15
<i>n</i> -ブタン	0.30	0.103	0.038	0.23	0.16
<i>t</i> -2-ブタン	0.30	0.130	0.055	0.22	0.19
1-ブテン	0.30	0.130	0.056	0.34	0.26
<i>n</i> -ペンタン	0.10	0.082	0.034	0.29	0.22
水素	12.10	0.021	0.037	0.13	0.10
酸素	2.98	0.015	0.010	1.36	0.70
窒素	バランス	0.026	0.017	0.18	0.12
一酸化炭素	1.52	0.044	0.023	0.16	0.12
二酸化炭素	2.01	0.110	0.048	0.13	0.14
メタン (TCD)	4.99	0.031	0.020	0.25	0.13
エタン (TCD)	4.00	0.099	0.055	0.22	0.14

表 3. おもな検出下限ガイドライン

化合物	限度値
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は、関連するすべてのカラムが等温で温度コントロールされており、安定したデータが得られています。図 3 に、60 回以上の分析シーケンスにおける酸素面積のプロットを示しています。LVO 温度は 65 °C に設定しています。最初に酸素レスポンスが若干低下していますが、長期的には優れたピーク面積の安定性が得られています。システム起動時の影響を除外するため、最初の数回の分析は含まれていません。

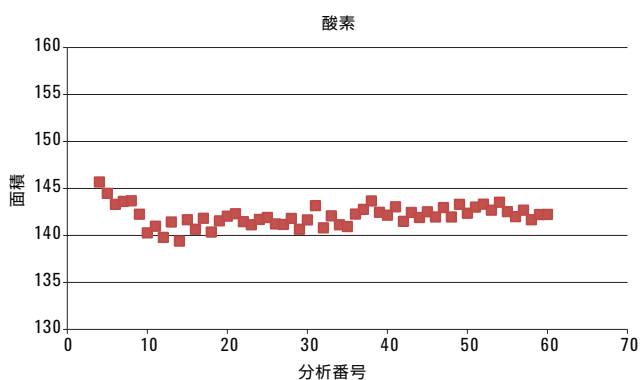


図 3. 65 °C の G3507A LVO における酸素分析の安定性

図 4 は、リファイナリガス確認用サンプル (p/n 5190-0519) の全 3 チャンネル (FID、TCD1、TCD2) の分析結果を示しています。LVO ボックスは 70 °C に設定しました。総分析時間はわずか 18 分未満でした。FID チャンネルの炭化水素同定結果を図 5 に示しています。図 6 には、無機ガスチャンネル (TCD1) の分離結果を示しています。この分離では、硫化水素 0.50 % の完全 RGA 混合物のサブセットをテスト用サンプルとして使用しました。図 7 には、ラージバルブオープンを 65 °C に設定した無機ガスチャンネルの分析結果を示しています。このバルブタイミングは、H₂S が含まれないサンプル用です。総分析時間は 16 分でした。

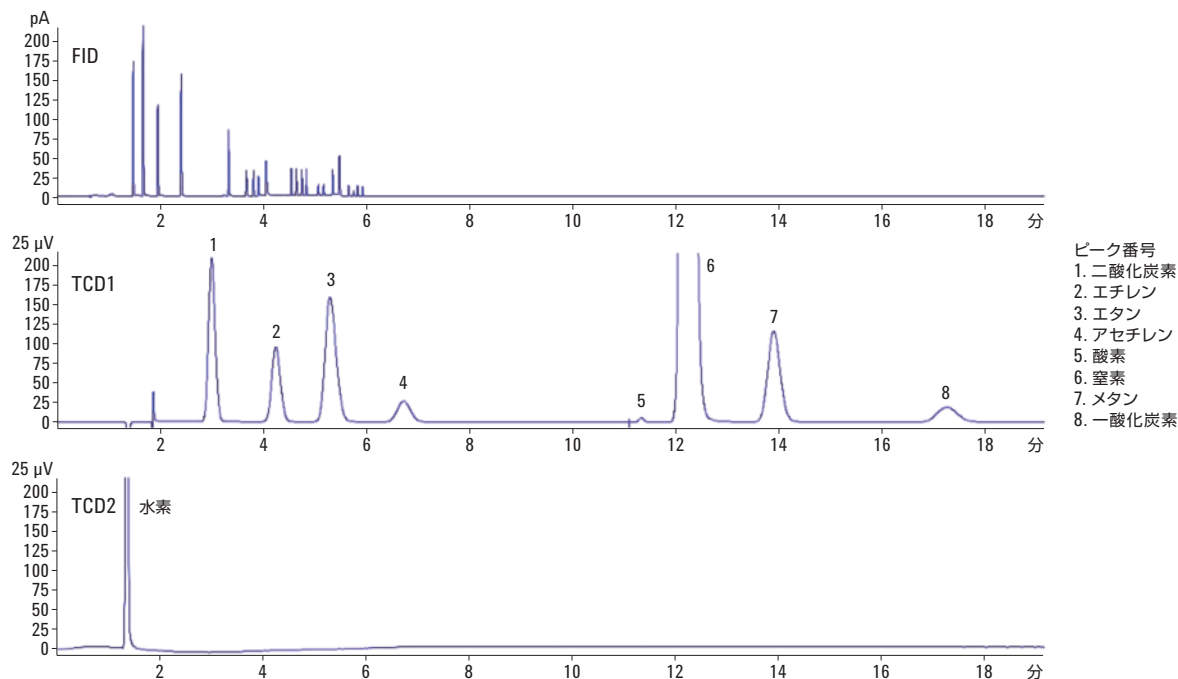


図 4. RGA アナライザの全 3 チャンネル。サンプルは RGA 確認用サンプル 5190-0519。
TCD1 のピーク番号 : 1.二酸化炭素、2.エチレン、3.エタン、4. アセチレン、5.酸素、6.窒素、7.メタン、8.一酸化炭素。TCD2 : 水素

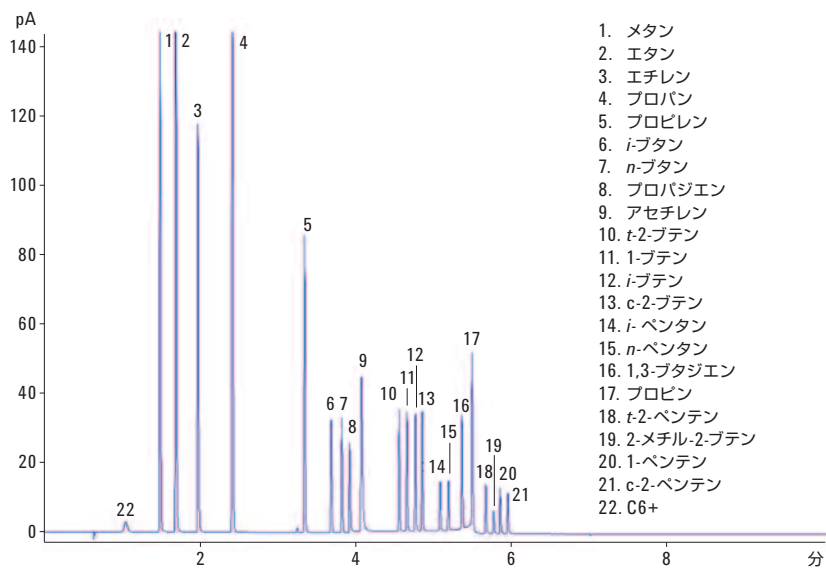


図 5. FID チャンネルによる炭化水素同定。サンプルは RGA 確認用サンプル 5190-0519

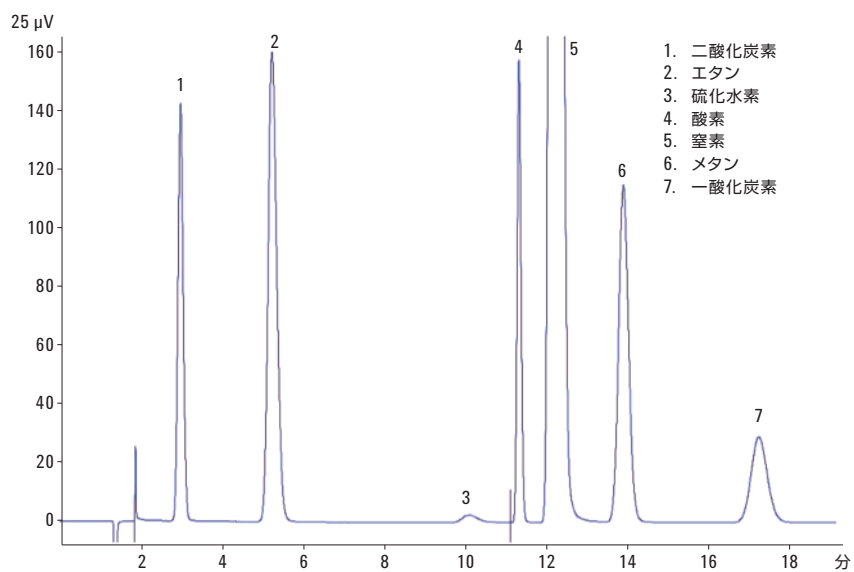
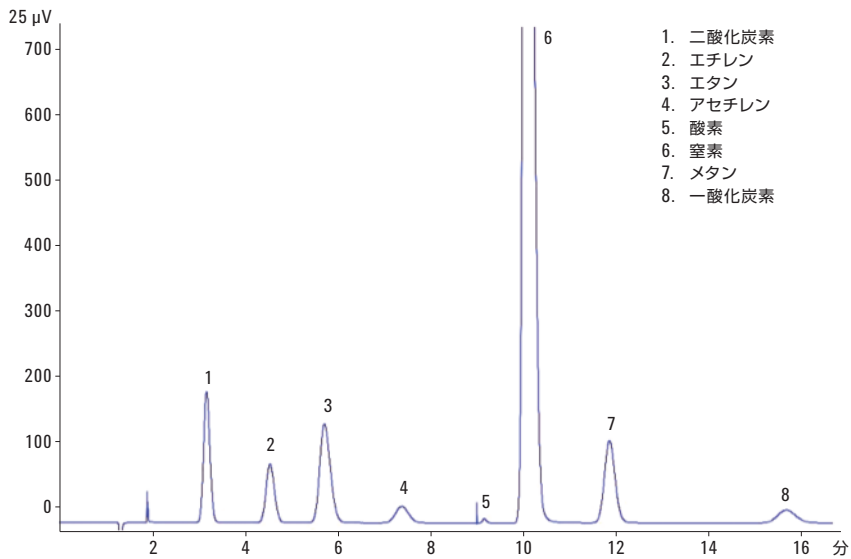


図 6. TCD1 チャンネルによる硫化水素分析。LVO は 70 °C



1. 二酸化炭素
2. エチレン
3. エタン
4. アセチレン
5. 酸素
6. 窒素
7. メタン
8. 一酸化炭素

図 7. LVO を 65 °C に設定した TCD1 チャンネル。サンプルは RGA 確認用サンプル 5190-0519

結論

G3507A ラージバルブオープンを使えば、従来のパック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。この分析では、無機ガスチャンネル分離に用いたカラムを比較的低い温度で等温に保ったため、安定した酸素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、分析時間を長くすれば、硫化水素と硫化カルボニルの分析も可能です。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。

LVO 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 25, 2013

5991-3535JAJP



Agilent Technologies