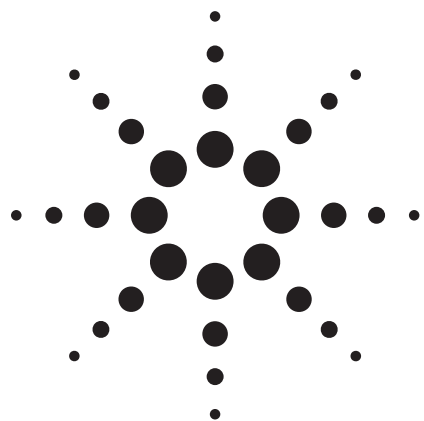


リファイナリガスの GC 分析



アプリケーション

HPI

著者

Chunxiao Wang
Agilent Technologies (Shanghai) Co. Ltd.
412 Ying Lun Road
Waigaoqiao Free Trade Zone
Shanghai 200131
China

要旨

3つの検出器を搭載した Agilent 7890A ガスクロマトグラフにより、6分でリファイナリガスの高分離分析を行いました。このシステムではバックドカラムと PLOT アルミナカラムを組み合わせ、同じオープン温度プログラムで軽質炭化水素と永久ガス的高速分離を可能にします。窒素（またはアルゴン）キャリアガスを用いた第3チャンネルの TCD により、水素の感度と直線性を向上します。このアプリケーションノートでは、天然ガス分析に対する優れた性能も示します。

緒言

リファイナリガスは、石油精製プロセスで生成されるさまざまなガス留分の混合物です。燃料ガス、最終製品、またはさらなる工程の原料としてこのガスは使用されます。成分の正確な高速分析は、精製工程の最適化と製品の品質管理に不可欠です。リファイナリガスの組成は非常に複雑で、一般的に炭化水素、永久ガス、硫黄化合物などを含みます。シングルチャンネルの GC システムでは、このような複雑なガス混合物の分離が困難な場合があります。3つのチャンネルで並列して分析することによ

り、分離上の問題を分けし、各チャンネルで特定部分の分離の最適化ができます。O₂、N₂、CO、CO₂、H₂S、COS のような永久ガス分析には、ヘリウムキャリアガスを用いた TCD を使用できます。一方、水素はヘリウムと比較して熱伝導度の差が小さいため、ヘリウムキャリアガスを用いた TCD 分析は困難になります。水素に対して広範囲な濃度での分析を行うためには、キャリアガスとして窒素またはアルゴンを用いた TCD が別途必要です。軽質炭化水素はアルミナ PLOT カラムで分離し、FID で検出します。

Agilent 7890A GC はオプションで第3検出器 (TCD) をサポートし、3チャンネルにわたる同時検出を可能にします。これにより、窒素、水素、ヘリウム、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素、nC₅ までの炭化水素、C₆ 以上のフラクションを含む永久ガスを6分以内に分析します。

実験

1台の GC に FID 1つと TCD 2つの計3チャンネルを持つ Agilent 7890A GC を使用します。軽質炭化水素は FID チャンネルで測定します。窒素またはアルゴンキャリアガスを用いた TCD を、水素とヘリウムの測定に使用します。ヘリウムキャリアガスを用いたもう1つの TCD を永久ガスの検出に使用します。図1にバルブ配管図を示します。このシステムは、ASTM D1945 [1]、D1946 [2]、UOP 539 [3] などの既報のメソッドに準拠しています。

FID チャンネルは軽質炭化水素分析用です。バルブ4からのサンプルをキャピラリーインジェクタを經由してバルブ3に注入し、重い炭化水素類（通常、C₆以上）をまと

めてバックフラッシュできるようにします。軽質成分から C₆ 以上の成分を分けるために短い DB-1 カラム(カラム 6) を用い、分けた後はカラムの順序が入れ替わるようにバルブを設定します。C₁ ~ C₅ の炭化水素は、PLOT アルミナカラムで分離します。C₁ ~ C₅ の軽質成分が DB-1 カラムを通過するとすぐに、nC₆ 以上の重い成分を早期にバックフラッシュできるようにバルブ 3 を切り替え、DB-1 カラムと PLOT アルミナカラムの順序を逆転させます。結果として、C₆ 以上の成分の後に、PLOT アルミナカラムから個々の炭化水素が分離されて溶出します。

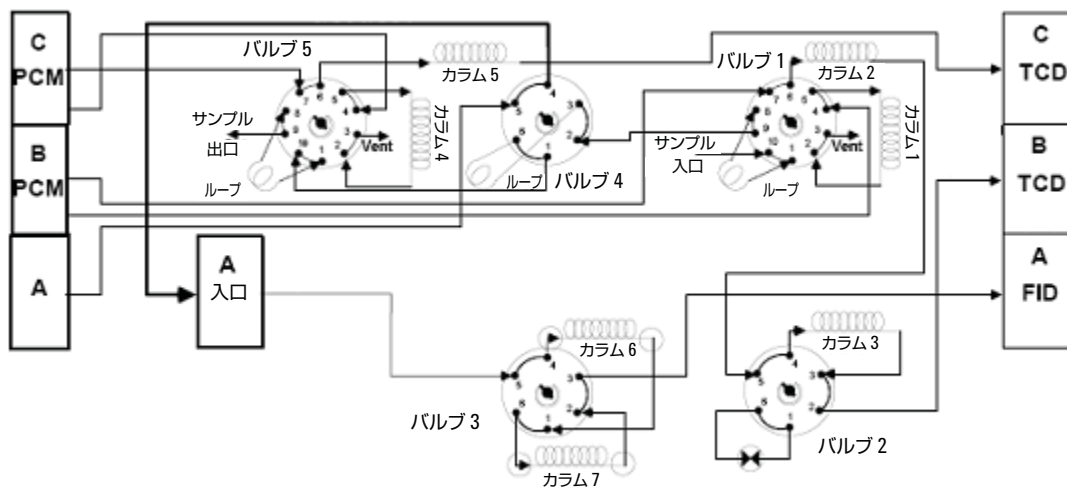
キャピラリー・フロー・テクノロジーに基づく新しいチューブコネクタを使用してバルブをキャピラリーカラムに接続することにより、炭化水素類のピーク形状を改善できます。

第 2 TCD チャンネル (B TCD) ではヘリウムキャリアガスを用いて O₂、N₂、CO、CO₂ を含む永久ガスを分離するために、3 本のパックドカラムと 2 個のバルブを使用します。バルブ 1 は、ガスサンプリングと重い成分のバックフラッシュ用の 10 ポートバルブです。H₂S を分析する必要がない場合、通常はエチレンより重い成分をベントにバックフラッシュします。調整式リトリクタ

を備えた 6 ポートアイソレーションバルブ (バルブ 2) により、モレキュラーシーブ 5A カラムをバイパスできるようにになっています。最初に空気、CO、CH₄ がまとまって HayeSep Q (カラム 2) を素早く通過し、モレキュラーシーブ (カラム 3) に入るようにアイソレーションバルブはオフの位置にあります。次にバルブをオンの位置に切り換えてこれらの成分をカラム 3 に閉じ込め、その間に CO₂ がこのカラムをバイパスして検出器へ行くようにします。CO₂ が溶出し終わると、バルブ 2 を再び元のオフの位置に切り換え、O₂、N₂、CH₄、CO がモレキュラーシーブカラムから溶出できるようにします。

第 3 TCD チャンネル (C TCD) は H₂ の分析用です。H₂ とともに O₂、N₂、CO が短いプレカラム HayeSep Q (カラム 4) を通ってモレキュラーシーブ 5A カラム (カラム 5) へ入ります。バルブ 5 を切り換えると、CO₂ とその他の成分はベントにバックフラッシュされ、その間にモレキュラーシーブ 5A で H₂ を分離して検出します。

高速リファイナリガス分析のための一般的な GC 条件を表 1 に示します。メソッド開発に使用したリファイナリガス標準混合物を表 2 に示します。



カラム 1 HayeSep Q 80/100 メッシュ
 カラム 2 HayeSep Q 80/100 メッシュ
 カラム 3 Molsieve 5A 60/80 メッシュ
 カラム 4 HayeSep Q 80/100 メッシュ

カラム 5 Molsieve 5A 60/80 メッシュ
 カラム 6 DB-1
 カラム 7 HP-PLOT Al2O3
 PCM: エレクトロニックニューマティクスコントロール (EPC) モジュール

図 1. RGA バルブシステム

表 1. 高速リファイナリガス分析のための GC 条件

バルブ温度	120 °C
オープン温度プログラム	60 °C で 1 分間保持、80 °C まで 20 °C/min、190 °C まで 30 °C/min で昇温
FID チャンネル	
フロント注入口	150 °C、スプリット比: 30:1 (炭化水素の濃度によりスプリット比を調整)
カラム	6: DB-1 7: HP-PLOT AI203 S
カラム流量 (He)	3.3 mL/min (12.7 psi、60 °C で)、定流量モード
FID	
温度	200 °C
H ₂ 流量	40 mL/min
空気流量	400 mL/min
メークアップガス (N ₂)	40 mL/min
第 2 TCD チャンネル	
カラム	1: HayeSep Q、80/100 メッシュ 2: HayeSep Q、80/100 メッシュ 3: モレキュラーシーブ 5A、60/80 メッシュ
カラム流量 (He)	25 mL/min (36 psi、60 °C にて)、定流量モード
プレカラム流量 (He)	22 mL/min (7 psi、60 °C にて)、定圧力モード
TCD	
温度	200 °C
リファレンス流量	45 mL/min
メークアップガス流量	2 mL/min
第 3 TCD チャンネル	
カラム	4: HayeSep Q、80/100 メッシュ 5: モレキュラーシーブ 5A、60/80 メッシュ
カラム流量 (N ₂)	24 mL/min (26 psi、60 °C にて)、定流量モード
プレカラム流量 (N ₂)	24 mL/min (7psi、60 °C にて)、定圧力モード
TCD	
温度	200 °C
リファレンス流量	30 mL/min
メークアップガス流量	2 mL/min

表 2. RGA キャリブレーションガス標準試料

化合物	% (V/V)	化合物	% (V/V)
1 メタン	5.98	15 i-ペンタン	0.101
2 エタン	5.07	16 n-ペンタン	0.146
3 エチレン	2.99	17 1,3-ブタジエン	1.46
4 プロパン	8.04	18 プロピン	0.476
5 シクロプロパン	0.50	19 t-2-ペンテン	0.195
6 プロピレン	3.04	20 2-メチル-2-ブテン	0.149
7 i-ブタン	2.71	21 1-ペンテン	0.094
8 n-ブタン	2.11	22 c-2-ペンテン	0.146
9 プロパジエン	0.94	23 n-ヘキサン	0.099
10 アセチレン	1.72	24 H ₂	15.00
11 t-2-ブテン	1.55	25 O ₂	2.00
12 1-ブテン	1.00	26 CO	1.50
13 i-ブテン	0.808	27 CO ₂	3.00
14 c-2-ブテン	1.230	28 N ₂	BL

結果と考察

ユニオンコネクタを用いたガス分析の改善

このシステムは、キャピラリカラムとバルブの接続にキャピラリ・フロー・テクノロジーに基づく新しいユニオンコネクタを使用し、ガス分析のピーク形状を改善し、接続をより簡単にします。図 2 に、従来のポリイミドコネクタと新しいユニオンコネクタから得られたピーク形状を比較して示します。新しいユニオンコネクタを用いると、ピーク形状が向上しているのが分かります。

高速リファイナリガス分析 (RGA)

パックドカラムと PLOT アルミナカラムを最適な組み合わせで使用することで、同じオープン温度プログラムを用いて、オープンを別途追加することなく、軽質炭化水素と永久ガス的高速分離が可能になります。

各チャンネルで得られた分離を図 3 に示します。

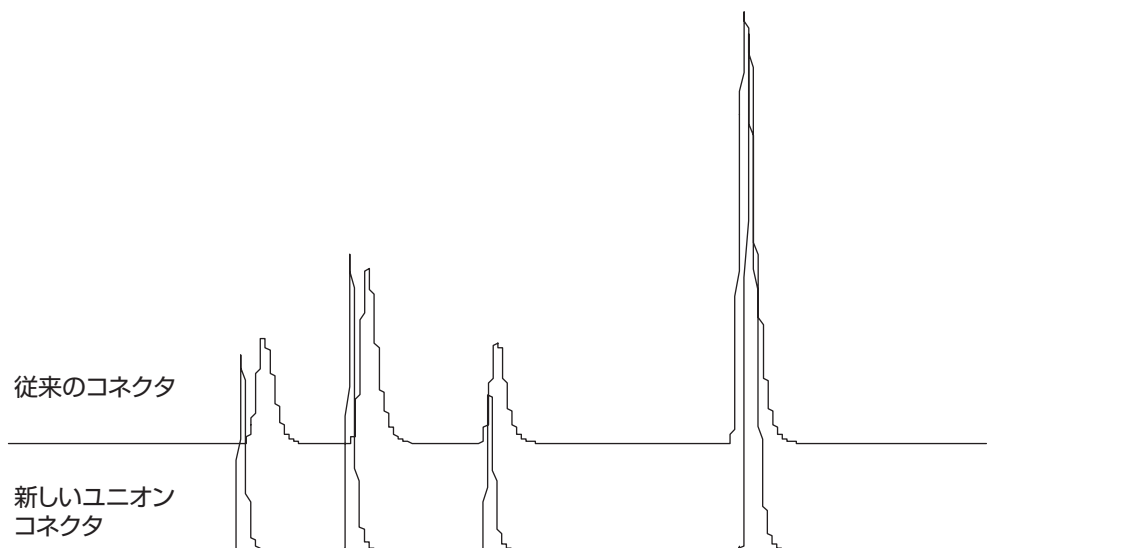


図 2. 従来のチューブコネクタと新しいユニオンコネクタから得られる炭化水素ピーク

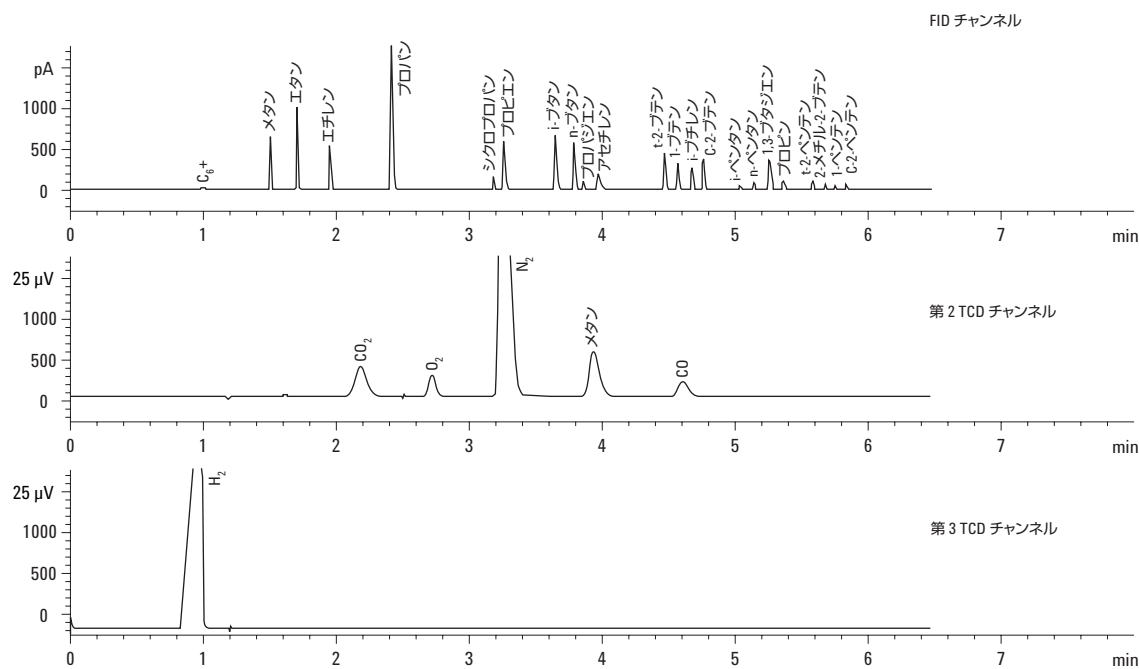


図 3. リファイナリガスキャリブレーションスタンダードの分析。各化合物の濃度を表 2 に示します。

上段のクロマトグラム (FID チャンネル) は炭化水素分析を示します。PLOT アルミナカラムは、22 の異性体を含む C₁ ~ nC₅ の炭化水素の優れた分離を示します。nC₆ より重い成分 (C₆ 以上) をまとめてプレカラムから簡単にバックフラッシュします。中段のクロマトグラム (第 2 TCD チャンネル) は、キャリアガスとしてヘリウムを用いた永久ガスの分離です。下段のクロマトグラム (第 3 TCD チャンネル) は水素の分析です。水素はヘリウムと

比較して熱伝導度の差がほとんどないため別チャンネルを用います。キャリアガスとして窒素 (またはアルゴン) を用いた TCD を別途使用することで、水素の検出能と直線性を向上します。

表 3 は、リファイナリガス標準試料の分析でのリテンションタイムと面積の両方に対して非常に優れた再現性を示します。

表 3. 再現性 - リファイナリガス分析 (分析 6 回)、1 回目の分析を除く

化合物	リテンションタイム			面積		
	平均値	標準偏差	RSD%	平均値	標準偏差	RSD%
C ₆ 以上	0.99648	0.00031	0.03	59.01	1.10	1.86
メタン	1.50780	0.00046	0.03	490.02	1.45	0.30
エタン	1.70788	0.00052	0.03	807.40	2.35	0.29
エチレン	1.95732	0.00071	0.04	472.31	1.31	0.28
プロパン	2.41706	0.00075	0.03	1950.35	5.96	0.31
シクロプロパン	3.18506	0.00075	0.02	145.62	0.45	0.31
プロピエン	3.26195	0.00072	0.02	732.90	2.01	0.27
i-ブタン	3.64883	0.00055	0.02	885.04	3.15	0.36
n-ブタン	3.79161	0.00070	0.02	682.13	2.59	0.38
プロバジエン	3.86098	0.00095	0.02	109.08	0.65	0.60
アセチレン	3.96990	0.00120	0.03	348.17	2.39	0.69
t-2-ブテン	4.47301	0.00106	0.02	507.88	2.59	0.51
1-ブテン	4.57118	0.00110	0.02	332.39	2.03	0.61
i-ブチレン	4.67529	0.00121	0.03	260.95	1.95	0.75
c-2-ブテン	4.76367	0.00112	0.02	403.80	3.47	0.86
i-ペンタン	5.03923	0.00090	0.02	45.03	0.05	0.11
n-ペンタン	5.14583	0.00099	0.02	69.23	0.40	0.58
1,3-ブタジエン	5.25906	0.00122	0.02	485.49	3.66	0.75
プロピン	5.36385	0.00155	0.03	101.08	0.41	0.40
t-2-ペンテン	5.58664	0.00121	0.02	82.85	0.66	0.79
2-メチル-2-ブテン	5.68220	0.00117	0.02	62.54	0.61	0.98
1-ペンテン	5.75553	0.00126	0.02	39.57	0.38	0.96
c-2-ペンテン	5.83970	0.00131	0.02	59.08	0.50	0.85
CO ₂	2.18561	0.00221	0.10	2040.33	2.37	0.12
O ₂	2.72634	0.00060	0.02	930.68	6.53	0.70
N ₂	3.25170	0.00044	0.01	22500.18	68.87	0.31
CO	4.61692	0.00083	0.02	903.09	2.77	0.31
H ₂	0.9869	0.00099	0.10	16097.38	106.53	0.66

高速 RGA と同じ条件を用いたシステムで、標準的な天然ガスの分析も可能です。3 チャンネルでの天然ガスのクロマトグラムを図 4 に示します。第 3 TCD チャンネルで水素 (3% Mol) とヘリウム (1% Mol) を分離します。

炭化水素分析での柔軟性

このシステムは炭化水素分析に対して非常に高い柔軟性を持ちます。バルブ (バルブ 3) の切り換え時間を調整することで、高速 RGA の例で示したような早いバックフラッシュ時間により C₆ 以上の成分をバックフラッシュした後に C₁ ~ C₅ の個々の炭化水素を分離させることができるほか、C₇ 以上をバックフラッシュした後に C₁ ~ C₆ の炭化水素を分離させることもでき、さらにはバックフラッシュせずに C₁ ~ C₉ のすべての炭化水素を分離することもできます。図 5 の上段のクロマトグラムは C₆ 以上をバックフラッシュした結果を、中段は C₇ 以上をバック

クフラッシュした結果を、下段はバックフラッシュをしなかったときの結果を示します。このような柔軟性により、ハードウェアやカラムを変更せずに、広範囲のリファイナリガスと天然ガス組成を確実に測定できます。

H₂S と COS の分析

バックフラッシュ時間 (バルブ 1) を遅く設定し、H₂S と COS をカラム 2 (HayeSep Q) へ溶出させることで、バック側の TCD で H₂S や COS を分析できます。分析時間は 3 ~ 4 分延び、水を含まないサンプルが必要です。図 6 は、1 mL のサンプル量での約 500 ppm の H₂S と 300 ppm の COS のクロマトグラムを示します。高濃度の H₂S 分析にはニッケル製バックドカラムと Hastelloy-C バルブを使用すれば、腐食性を最小限に抑えることができます。

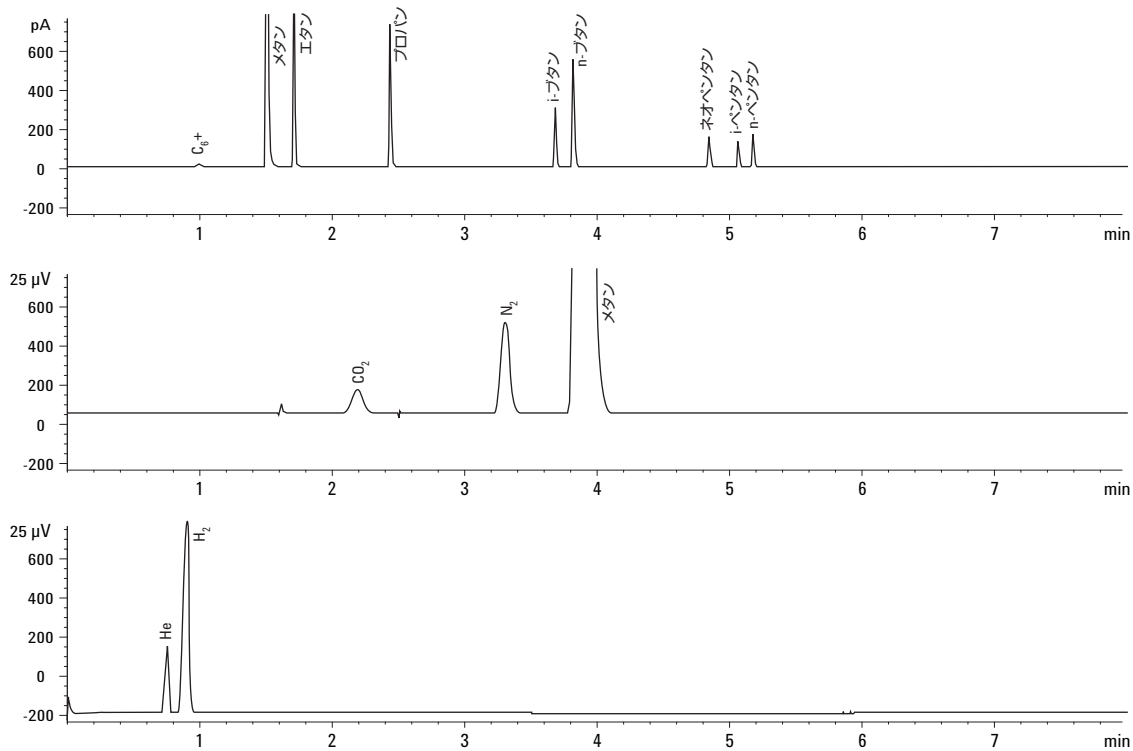


図 4. 天然ガスのキャリブレーションガス分析

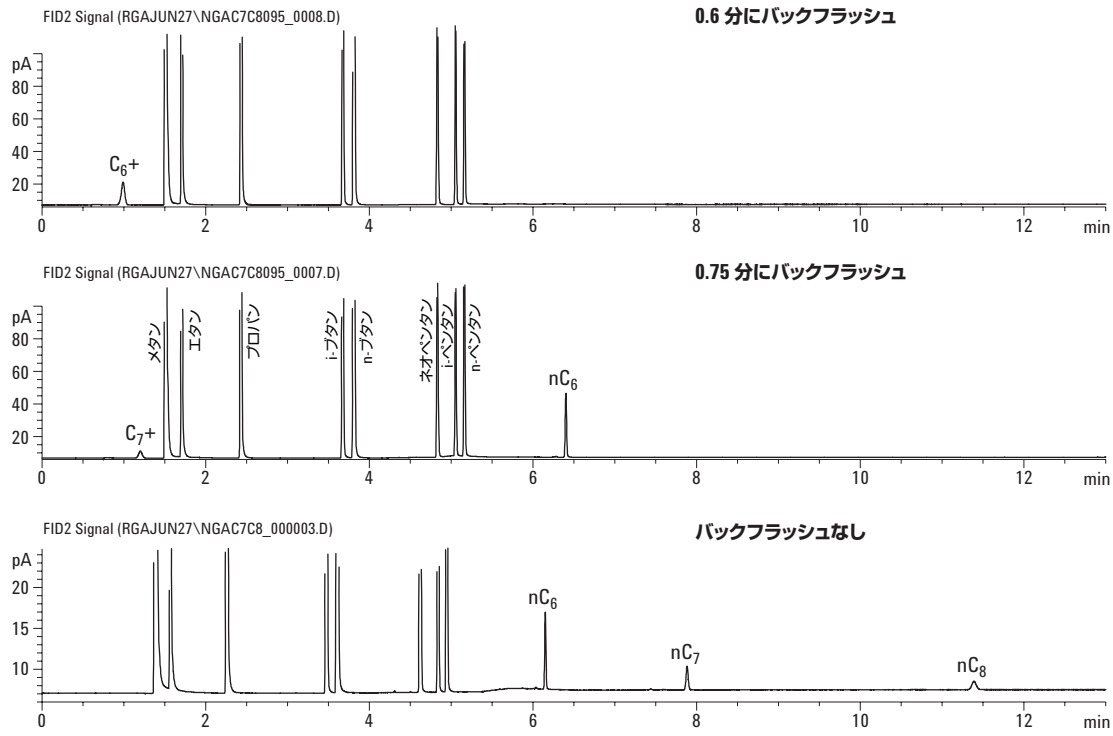


図 5. さまざまなバックフラッシュ時間での軽質炭化水素の FID クロマトグラム

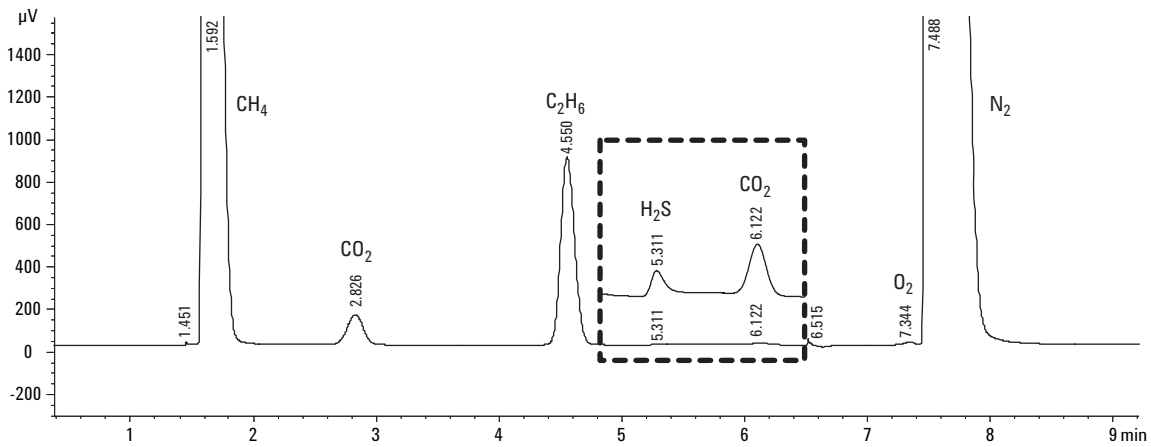


図 6. 第 2 TCD チャンネルでの H₂S 約 500 ppm と CO₂ 300 ppm のクロマトグラム

オープンプログラム: 50 °C で 2 分間保持、30 °C/min
で 150 °C まで昇温、3 分間保持、
30 °C/min で 190 °C まで昇温、
1 分間保持
サンプルループ: 1 mL

レポート作成

マクロプログラムによりガス特性計算を自動で行い、モル %、重量 %、容量 %、または任意の組み合わせでレポートを作成します。必要に応じて、分析したガスの熱価など他の計算値も用意されています。ASTM/GPA や ISO 規格で規定された式を用いて、レポートを計算できます。

結論

リファイナリガス中の成分の正確な高速分析は、精製工程の最適化と製品の品質管理に不可欠です。

3 つのチャンネルが並列で同時に動作できるように設定された 7890A GC により、窒素、水素、ヘリウム、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素を含む永久ガスと C₅ までのすべての炭化水素、C₆ 以上の炭化水素の分析をまとめて、6 分以内に行うことができました。キャリアガスとして窒素 (またはアルゴン) を用いた第 3 TCD により、水素の感度と直線性を向上します。

このコンフィグレーションは炭化水素分析に対して非常に柔軟性が高く、バックフラッシュ時間を調節することにより C₆ 以上または C₇ 以上をまとめてバックフラッシュできるほか、バックフラッシュせずに C₁ ~ C₁₀ の個々の炭化水素を分離することもできます。この場合、分析時間は 6 分延びます。同じ GC コンフィグレーションで H₂S と COS を分析することもできます。これには、3 ~ 4 分の時間がさらに必要となります。

マクロプログラムによりガス特性計算を自動で行います。ASTM/GPA や ISO 規格で規定された式を用いてレポートを計算でき、モル %、重量 %、容量 %、またはこれら任意の組み合わせでレポートを作成します。

参考文献

1. ASTM D1945-03, "Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography," ASTM International, 100 Bar Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428 USA.
2. ASTM D1946-90 (2006), "Standard Practice for Analysis of Reformed Gas by Gas Chromatography," ASTM International, 100 Bar Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428 USA.
3. UOP Method 539, "Refinery Gas Analysis by Gas Chromatography," ASTM International, 100 Bar Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA.

詳細情報

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。

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。

© Agilent Technologies, Inc. 2008

Printed in Japan
October 2, 2008
5989-7437JAJP