

Agilent 990 Micro GC를 이용한 정제 가스 분석

저자

Jie Zhang
Agilent Technologies, Inc.

서론

정제 가스 분석(RGA)은 스택 방출, 불꽃 및 개질유 스트림을 비롯한 원유 정제 과정에서 생산되는 가스의 특성 규명을 위해, 일반적으로 사용되는 가스 크로마토그래피 기반 시험 분석법입니다. 가스 조성은 다양하지만, 일반적으로 $C_1 \sim C_5$ paraffin, C_6+ paraffin, $C_2 \sim C_5$ olefin 및 불응축 가스를 포함합니다.

Agilent 990 Micro GC는 빠른 RGA 솔루션을 제공하여 일반 실험실 GC 솔루션의 분석 시간을 예로서, 6~8분에서 2~3분으로 크게 줄일 수 있습니다.

이전의 Agilent 490 Micro GC를 기반으로 두 종류의 RGA 솔루션을 개발하였습니다^{1,2}. 하나는 4채널 구성으로, molecular sieve 채널로 CO_2 를 제외한 영구 가스를, PoraPLOT U 채널로 C_2 paraffin/olefin, carbon dioxide(CO_2) 및 hydrogen sulfide(H_2S)를, alumina 채널로 C_3 to C_5 paraffin/olefin을, CP-Sil 5CB 채널로 C_6+ paraffin을 분석합니다. 다른 RGA 솔루션은 3채널 구성으로, 채널1 및 2는 4채널 구성과 동일합니다. 세 번째 채널은 Backflush-to-Detector(BF2D) 옵션을 갖춘 alumina 채널로, $C_3 \sim C_5$ paraffin/olefin을 분리하고, 총 C_6/C_6+ 측정을 위해 번들 피크로서 C_6/C_6+ paraffin을 검출기로 백플러시합니다. 본 연구는 모의 정제 가스 분석을 위한 990 Micro GC에 기반한 두 가지 RGA 접근법에 대해 다룹니다.

기기

채널 1

CO₂ 제외, 영구 가스 분석을 위한 기존의 백플러시 옵션(BF)을 갖춘 10m, CP-Molesieve 5Å 채널. RTS 옵션은 더 나은 장기 머무름 시간 안정성을 위해 사용합니다.

채널 2

CO₂, C₂ paraffin/olefin 및 H₂S 분석을 위한 기존의 백플러시 옵션을 갖춘 10m, CP-PoraPLOT U 채널. 990 Micro GC는 더 나은 비활성을 위해 시료 주입 포트, 각 채널의 연결 튜빙을 비롯한 시료 이동 경로의 표면을 코팅하는 독점인 금속 비활성 기술을 이용하여, 만족스러운 신호 대 잡음비(S/N) 값과 함께 저농도 ppm 수준의 H₂S와 같은 활성 성분을 검출할 수 있습니다.

4채널 솔루션을 위한 채널 3

C₃~C₅ paraffin/olefin 분석을 위한 일반적인 백플러시 옵션을 갖춘 10m CP-AL₂O₃/KCL 채널

3채널 솔루션을 위한 채널 3

C₃~C₅ paraffin/olefin과 번들 C₆/C₆+ paraffin 분석을 위한 Backflush-to-Detector 옵션을 갖춘 10m CP-AL₂O₃/KCL 채널

채널 4

C₆ 및 C₆+ paraffin 분석을 위한 8m CP-Sil 5CB 일자형 채널

표 1. 두 가지 RGA 솔루션의 구성

RGA 구성 1	분석 화합물	RGA 구성 2	분석 화합물
10m, CP-Molesieve 5Å, 백플러시(RTS)	CO ₂ 를 제외한 영구 가스	10m, CP-Molesieve 5Å, 백플러시(RTS)	CO ₂ 를 제외한 영구 가스
10m CP-PoraPLOT U, 백플러시	CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₂ , H ₂ S	10m CP-PoraPLOT U, 백플러시	CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₂ , H ₂ S
10m CP-AL ₂ O ₃ /KCL, 백플러시	C ₃ ~ C ₅ paraffin 및 C ₃ ~ C ₅ olefin	10m CP-AL ₂ O ₃ /KCL, Backflush-to-Detector	C ₃ ~ C ₅ paraffin 및 C ₃ ~ C ₅ olefin; 총 C ₆ /C ₆ + 탄화수소
8m, CP-Sil 5CB, 일자형	상세 C ₆ 및 C ₆ + 탄화수소		

표 2. 각 채널의 분석 조건

채널 종류	10m, CP-Molesieve 5Å, (RTS) 백플러시	10m CP-PoraPLOT U, 백플러시	10m CP-AL ₂ O ₃ /KCL, 백플러시	8m, CP-Sil 5CB, 일자형	10m CP-AL ₂ O ₃ /KCL, Backflush-to-Detector
운반 가스	Argon	Helium	Helium	Helium	Helium
주입구 온도	110°C	110°C	110°C	110°C	110°C
주입 시간	40ms	40ms	40ms	40ms	40ms
컬럼 헤드 압력	200kPa	150kPa	100kPa	200kPa	300kPa
컬럼 온도	80°C	100°C	90°C	150°C	100°C
백플러시 시간	7초	7.5초	25초	NA	4.5초
신호 반전	NA	NA	NA	NA	5~12초

표 3. 모의 정제 가스 시료

피크 번호	화합물	농도
1	Hydrogen	12.9%
2	Oxygen	0.098%
3	Nitrogen	Balance
4	Methane	4.99%
5	Carbon monoxide	0.989%
6	Carbon dioxide	2.96%
7	Ethylene	2.07%
8	Ethane	3.94%
9	Acetylene	1.06%
10	Hydrogen sulfide	1%
11	Propane	1.99%
12	Propylene	0.980%
13	Propadiene	1.01%
14	Isobutane	0.295%

피크 번호	화합물	농도
15	Butane	0.295%
16	trans-2-Butene	0.303%
17	1-Butene	0.295%
18	Isobutene	0.307%
19	cis-2-Butene	0.306%
20	Propyne	1.01%
21	Isopentane	0.104%
22	1,3-Butadiene	0.311%
23	Pentane	0.097%
24	trans-2-Pentene	0.098%
25	2-Methyl-butene	0.049%
26	1-Pentene	0.104%
27	cis-2-Pentene	0.094%
28	Hexane	0.024%

그림 1A와 1B는 CP-Molesieve 5Å 컬럼으로 분리한 hydrogen, oxygen, nitrogen, methane 및 carbon monoxide의 크로마토그램입니다. CO₂를 제외한 영구 가스가 molecular sieve 컬럼으로 이동하면, 백플러시 기능은 사전 설정한 백플러시 시간에 자동 시작하여 프리 컬럼 (precolumn)의 흐름을 역전하고 무거운 성분을 배출하기 위해 플러시 합니다. 이 시험에서는, 수소 측정을 위해 argon을 운반 가스로 사용하였습니다. Carbon monoxide는 100초 이내에 용리됩니다.

그림 2는 CP-PoraPLOT U 컬럼의 carbon dioxide, ethylene, ethane, acetylene 및 H₂S의 크로마토그램입니다. H₂S의 피크 모양은 시료 유동 경로의 비활성으로 대칭입니다. H₂S는 60초 이내에 용리됩니다.

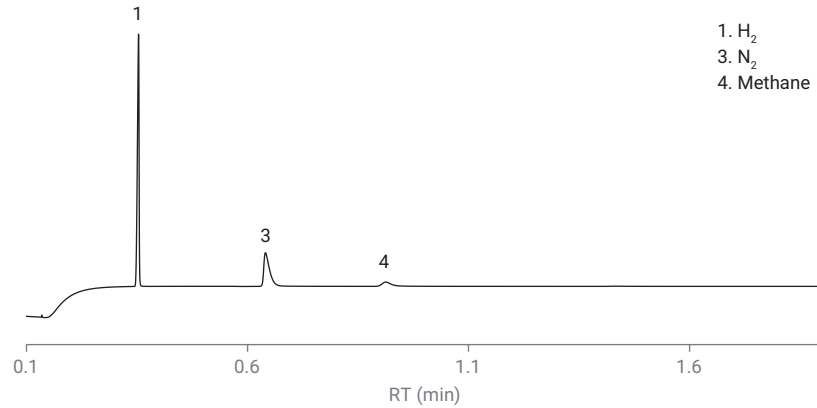


그림 1A. CP-Molesieve 5Å 컬럼의 모의 RGA(채널 1)

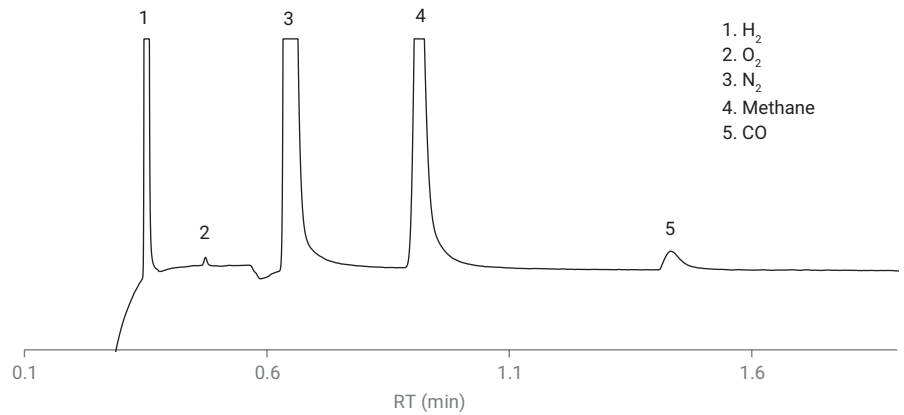


그림 1B. CP-Molesieve 5Å 컬럼의 모의 RGA(채널1, 크로마토그램 확대)

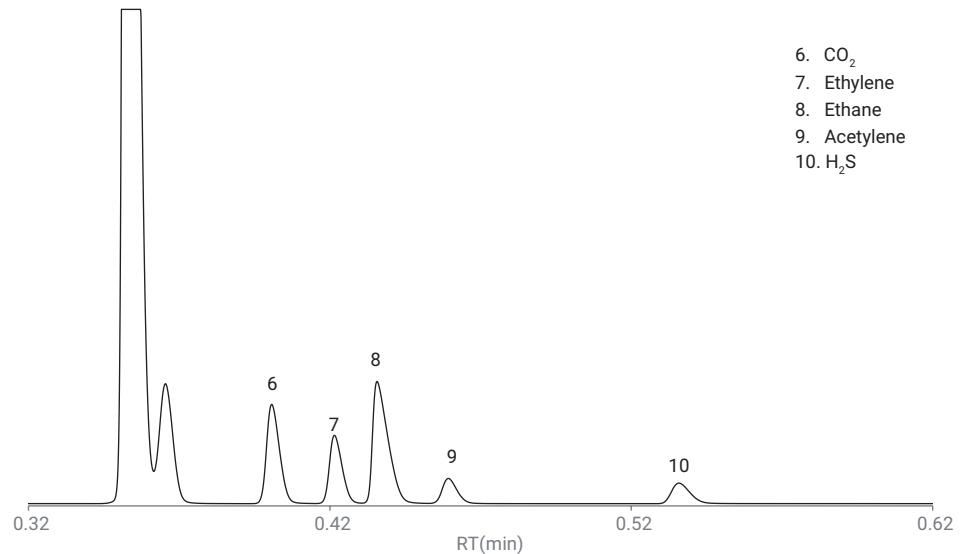


그림 2. CP-PoraPLOT U 컬럼의 모의 RGA(채널 2)

그림 3은 일반적인 백플러시 옵션을 갖춘 aluminum oxide 컬럼의 C₃~C₅ paraffin/olefin의 크로마토그램입니다. Alumina 분석 컬럼에 도입 전, C₆ 및 C₆+ paraffin은 백플러시되어 배출됩니다. 백플러시 시간을 최적화하여 분석 컬럼에 들어오는 C₆/C₆+ paraffin 없이 C₅ paraffin/olefin이 완전히 용리되도록 하였습니다. 적용한 분석 조건의 이 시험 채널에서 cis-2-Pentene은 180초 전에 용리되었습니다.

그림 4는 8m, CP-Sil 5CB 채널의 모의 정제 가스 크로마토그램입니다. 이 채널은 C₆ 및 C₆+ 탄화수소 분석을 위한 채널입니다. C₅ paraffin/olefin과 hexane은 잘 분리되었습니다. C₆~C₉ 탄화수소 혼합물은 80초 내에 분석되었습니다.

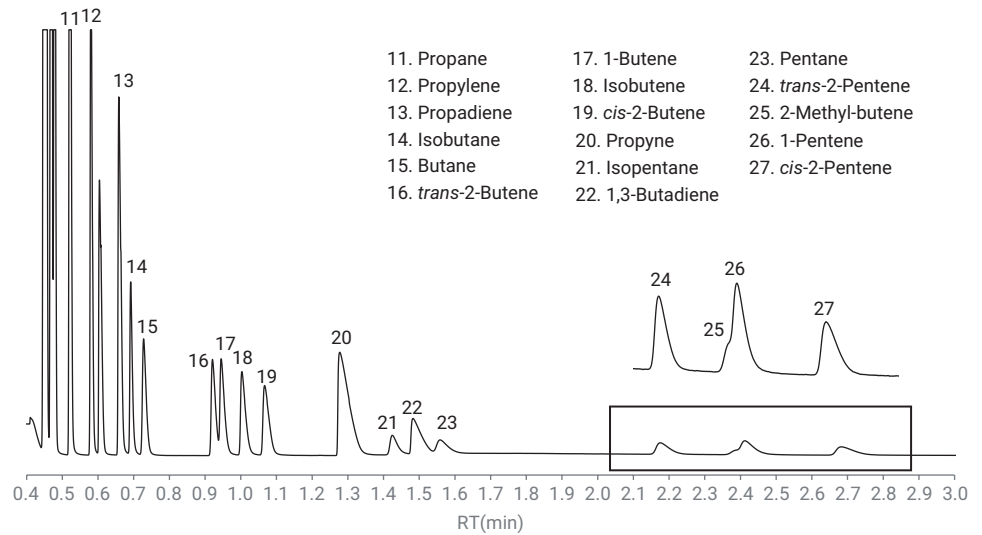


그림 3. CP-AL₂O₃/KCL 컬럼의 정제 가스 표준물질(일반 BF 옵션, 채널 3)

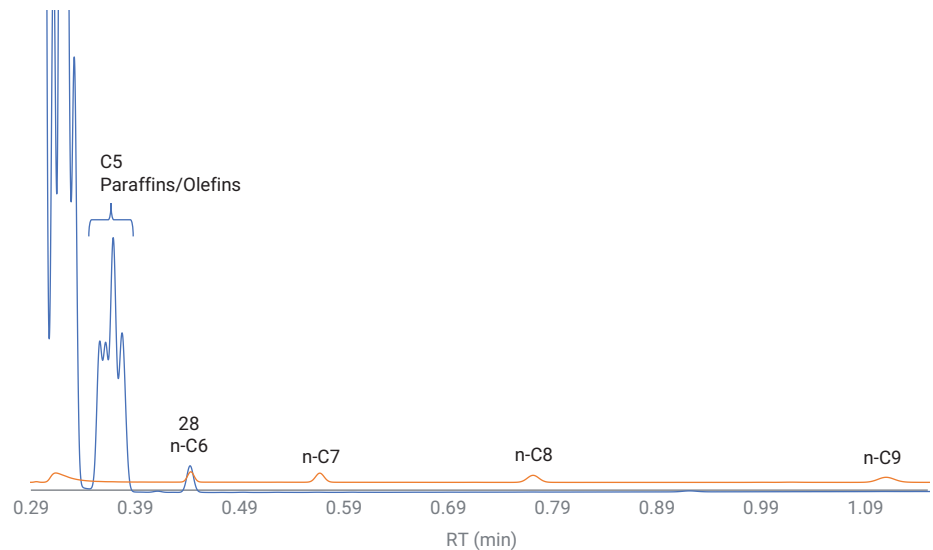


그림 4. 8m, CP-Sil 5CB 컬럼(채널 4)의 정제 가스 표준물질(파란색 선) 및 C₆~C₉ 탄화수소 혼합물(빨간색 선)

그림 5는 CP-AL₂O₃/KCL BF2D의 C₃~C₅ paraffin/olefin과 번들 C₆/C₆+ paraffin의 크로마토그램입니다. C₆/C₆+ paraffin은 참조 컬럼을 통해 검출기로 백플러시됩니다. 생성된 네거티브 피크는 정량을 위해 포지티브 피크(피크 28)로 반전할 수 있습니다. 이 시험 채널의 총 분석 시간은 120초 미만입니다.

그림 3과 5를 비교하면, CP-AL₂O₃/KCL BF2D 채널의 2-methyl-butene/1-pentene 분리는 CP-AL₂O₃/KCL 일반 백플러시 옵션에서 보다 우수합니다. 두 종류의 alumina 컬럼 백플러시 옵션 간, 프리 컬럼 고정상은 상이합니다. 또한, BF2D 옵션의 프리 컬럼 내경은 더 작아서, alumina 분석 컬럼에서 더 좁은 C₃~C₅ 피크 생성에 도움이 되며, 최종 분리능을 개선합니다.

Alumina 코팅 컬럼은 흡착성이 강해, 물 또는 carbon dioxide와 같은 일부 화합물은 컬럼에 축적될 수 있어 분석 화합물의 머무름 시간을 달라지게 할 수 있습니다. 이 현상은 특히, 컬럼을 낮은 온도(<100°C)에서 운영하는 동안 나타납니다. 따라서, RT 안정성을 높이기 위해 주기적으로³ 고온에서 컬럼 표면을 활성화하는 것이 좋습니다.

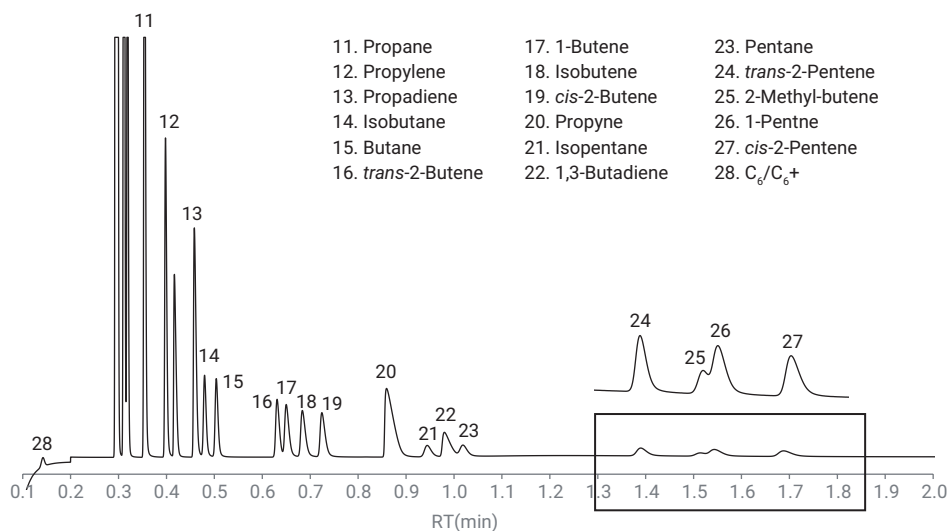


그림 5. Backflush-to-Detector 옵션을 갖춘 CP-AL₂O₃/KCL 컬럼의 C₃~C₅ paraffin/olefin

결론

본 연구는 Agilent 990 Micro GC에 기반한 빠른 정제 가스 분석에 대해 다룹니다. 두 종류의 RGA 솔루션을 사용할 수 있습니다. 두 접근법 모두 영구 가스, H₂S 및 C₂~C₅ paraffin/olefin을 분석할 수 있습니다. C₆+ paraffin의 경우, 3채널 구성으로 총량을 구할 수 있습니다. 4채널 구성으로 개별 C₆/C₆+ 탄화수소에 대한 상세 정보를 제공할 수 있습니다. 정제 가스 분석을 위한 선택은 시료 조성과 분석 요건에 따라 달라집니다. 무거운 개별 탄화수소($\geq$ C₆)의 농도 결과가 RGA 품질 관리와 정제 공정 최적화에 중요하지 않다면, 3채널 구성이 빠른 정제 가스 분석을 위한 좋은 선택입니다. 상세한 C₆+ 탄화수소 정보가 필요한 경우, 4채널 구성 솔루션을 권장합니다.

참고문헌

1. Duvekot, C. Fast Refinery Gas Analysis Using the Agilent 490 Micro GC QUAD, *Agilent Technologies Application Note*, publication number SI-02233, **2012**.
2. Zhang, J. Ultra-Fast Refinery Gas Analysis With a 490 Micro GC 3-Channel Configuration Equipped With a Backflush-to-Detector Option, *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5994-0040EN, **2018**.
3. Poole, C. F., Ed.; Gas Chromatography, Chapter 5, Gas-Solid Chromatography, Elsevier Inc., 2012.

www.agilent.com/chem

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
2019년 8월 29일, 한국에서 인쇄
5994-1043KO

서울시 용산구 한남대로 98, 일신빌딩 4층 우)04418
한국에틸렌트테크놀로지스(주) 생명과학/화학분석 사업부
고객지원센터 080-004-5090 www.agilent.co.kr

 **Agilent**
Trusted Answers