

Heart-cutting 다차원 GC를 이용한 디젤 및 중유의 황 포함 화합물 분석

Agilent 8890 GC 시스템 사용

저자

Brian Fitz
Agilent Technologies, Inc.
Wilmington, DE, USA.

개요

불꽃 광도 검출기(FPD)와 불꽃 이온화 검출기(FID)를 갖춘 Agilent 8890 GC를 사용하여 디젤 및 중유(RFO)에서 탄화수소와 황 포함 화합물의 분포를 분석했습니다. 다차원 Heart-cutting GC는 황 포함 화합물과 특히, alkylated dibenzothiophenes의 분리를 위해 비극성 1차 컬럼에서 중간 극성 2차 컬럼까지의 구역을 샘플링하는 Agilent Capillary Flow Technology 딥 스위치(deans switch)를 사용하여 수행하였습니다. 중간 극성 컬럼은 FPD 검출에서의 분석물질 quenching 감소에 도움이 됩니다. FPD Plus를 사용한 1~100ppm의 수백 배 농도 범위에서 4,6-dimethyldibenzothiophene의 검량선은 직선성을 보입니다. 기체역학 전환 장치(PSD)라 하는 전자적 기체역학 제어(EPC) 모듈을 딥 스위치 유속 제어에 사용했습니다. PSD는 또한, 시스템에 향상된 백플러시를 제공하였습니다.

도입

수십 년 동안, 전 세계 환경 법규는 도로, 농업, 기관차 및 해양 응용에서 사용하는 탄화수소 연료의 황 함량 허용 기준을 지속적으로 낮추었으며, 이것은 미래에도 계속 감소될 것입니다^{1,2}. 이러한 저유황 연료를 경제적인 방법으로 충분히 생산하는 것은 탄화수소 처리 산업의 지속적인 과제입니다. 탄화수소 공급연료의 황 포함 화합물 분포를 이해하는 것은 최적의 접촉 분해 성능을 위해 매우 중요합니다. 또한, 일관성, 최적의 성능 및 규제 준수 보장을 위해 정제품의 사용도 중요합니다. FPD를 갖춘 가스 크로마토그래피(GC)는 복잡한 탄화수소 시료의 황 speciation에 일반적으로 사용되는 도구입니다. Agilent의 재설계된 불꽃광도검출기(FPD Plus)는 컬럼에서 불꽃 방출 영역까지 활성 및 높은 비점 화합물의 전달 보장을 위해 비활성 이송 라인과 개별 가열 영역을 갖추었습니다³.

다차원 GC(MDGC)는 직렬로 연결한 여러 개의 컬럼으로 시스템의 분리능 및 선택성을 향상합니다. 딥 스위치는 1차 컬럼에서 2차 컬럼까지 heart-cut으로 알려진 '관심 영역 잘라내기'를 위해 사용합니다. 2차 컬럼은 1차원에서 분리되지 않은 화합물을 이상적으로 분리하는 다른 고정상을 가집니다. 본 응용 자료에서는 1차 컬럼은 비극성인 Agilent J&W DB-1ms Ultra Inert(100% dimethylpolysiloxane)이며 컬럼 2는 중간 극성인 Agilent J&W DB-17ht(50% phenylmethylpolysiloxane)입니다.

황 포함 화합물을 분리하는 중간 극성 J&W DB-17ht는 FPD Plus의 quenching 가능성을 줄입니다. 백플러시가 가능한 딥 스위치는 과도한 베이킹 아웃 시간 없이 실행이 끝날 때에 시스템의 높은 비점 화합물을 제거합니다. 딥 스위칭 및 백플러시의 보조 압력 공급원으로 PSD를 사용했습니다.

본 응용 자료는 FID 및 FPD Plus와 연결된 Agilent Capillary Flow Technology(CFT) 딥 스위치를 갖춘 8890GC 시스템을 사용했습니다. 중간 유분 및 중질 원유, 디젤 및 RFO를 각각 사용하여 시스템을 시험했습니다.

실험

그림 1은 사용한 8890 GC 시스템의 도식입니다. Actuating 밸브가 오프 상태일 때 컬럼 1의 유출 가스가 저항체(FID까지)를 통과하도록 딥 스위치를 구성했습니다. 밸브가 구동하면 유속이 컬럼 2(FPD Plus까지)로 전환되었습니다. Agilent 딥 스위치 계산기로 저항체의 적절한 길이를 계산했습니다. 멀티모드 주입구(MMI)를 사용하였으며, 분할 및 비분할 모드 모두에서 온도 프로그래밍 모드로 운용하였습니다. 모든 분석은 일정 유속 모드로 운반 가스는 헬륨을 사용했습니다. 이외의 사용한 기기 파라미터는 표 1과 같습니다. 표 2는 백플러시 설정입니다.

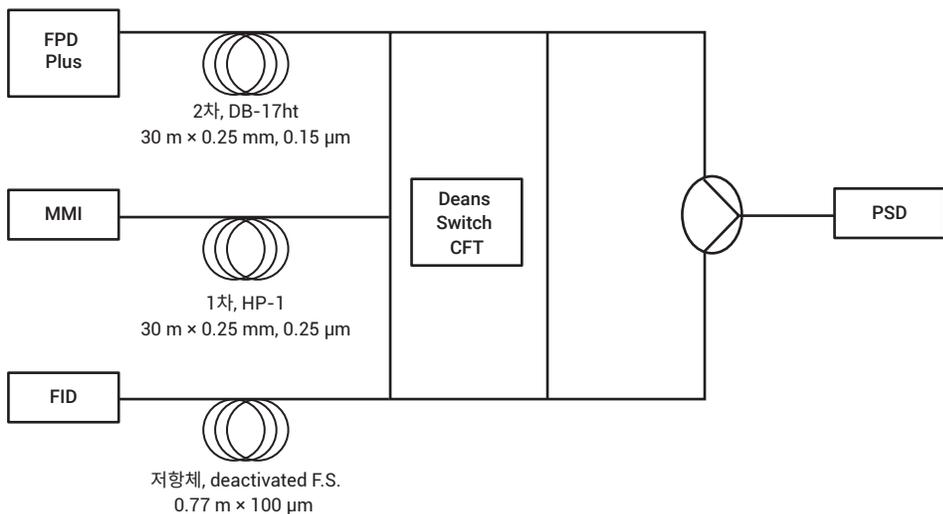


그림 1. FID와 FPD Plus를 거치는 딥 스위치 구성의 8890GC 시스템 도식

모의 증류 분리는 RFO의 탄소 체인 분포 분석을 위해 수행하였습니다. DB-HT Sim Dis 컬럼(5m×530µm, 0.15µm)을 사용했습니다. 본 실험에서는 딥 스위치 장치를 사용하지 않았습니다. 표 3은 모의 증류 분석법의 파라미터입니다.

시료

시험한 중간 유분은 디젤연료 오일의 NIST SRM 2724-sulfur(425µg/g)입니다. 100:1 분할비로 1µL를 주입하였습니다. 중질 원유는 RFO의 NBS 1622c-2% 황입니다. Toluene으로 1:40 비율로 희석한 다음, 1µL을 비분할 주입하였습니다. Toluene으로 4,6-dimethyldibenzothiophene(4,6-DMDBT)을 연속적으로 희석하여 1, 5, 10, 25, 50 및 100ppm으로 만들었습니다. 분할비 25:1로 주입 부피는 1µL입니다. Polyethylene 표준물질(Polywax 500)을 Toluene으로 0.1%로 희석하고 1µL을 비분할 주입하였습니다. 표 4는 사용한 소모품입니다.

표 1. 기기 파라미터

파라미터	값
가스 크로마토그래피	8890 시리즈 GC
자동 시료 주입기	Agilent 7693A 자동 시료 주입기(1µL 주입)
주입구 유형	MMI
MMI 프로그램	100°C(0.02분), 900°C/분으로 450°C까지
오븐 프로그램	50°C(1분), 10°C/분으로 350°C까지(1.5분 유지)
컬럼 1	DB-1ms UI(30m×250µm, 0.25µm), 2mL/min(He)
컬럼 2	DB-17ht(30m×250µm, 0.15µm), 3mL/min(He)
저항체	0.77m×100µm deactivated fused silica, 3mL/min(He) (컬럼 2로 제어)
보조 압력 공급원	PSD
PSD 퍼지 유속	3mL/분(기본)
FPD+	황 필터(394nm) 이송 라인: 350°C 방출 블록: 150°C 공기: 60mL/분 수소: 60mL/분 질소: 60mL/분
딥 스위치 범위	디젤의 경우 18~24분 4,6-DMDBT의 경우 20.1~20.4분

표 2. 백플러시 파라미터

파라미터	값
오븐(실행 후)	360°C(5분)
주입구 온도	450°C
주입구 퍼지 유속	100mL/분
PSD	70psi(4.5mL/분 컬럼 2/3)
주입구	2psi(-4.5mL/분 컬럼 1)

표 3. 모의 증류 파라미터

파라미터	값
컬럼	J&W DB-HT Sim Dis(5m×530µm, 0.15µm)
운반 가스 유속	5mL/min 헬륨(일정 유속)
주입구(MMI)	100°C(0.02분), 900°C/분으로 450°C까지
오븐 프로그램	40°C(유지 시간 없음), 10°C/분으로 430°C까지(5분 유지)
FID	450°C 공기: 450mL/분 수소: 40mL/분 질소: 30mL/분

표 4. 사용한 소모품

파라미터	값
시린지	5µL tapered(Blue Line) (p/n G4513-80206)
라이너	Ultra Inert, split, wool(p/n 5190-2295)
페룰	Flexible metal 페룰(p/n G3188-27501)
컬럼 1	DB-1ms UI(p/n 122-0132UI)
컬럼 2	DB-17ht(p/n 122-1831)
소프트웨어	Agilent OpenLab 2.3

결과 및 토의

분석한 첫 번째 시료는 디젤연료 오일 시료의 NIST 2724 황입니다. 총 황은 0.0425% (425ppm)으로 증명되었습니다. 그림 2A는 전구간 heart-cutting 없이 FID로 검출한 전반적인 디젤 분리입니다. 이 시료는 온도 프로그램으로 완전 용리하였고 백플러시는 필요하지 않았습니다. 그림 2B는 18~24분 동안 딥 스위치 heart-cut를 사용한 디젤 분리입니다. 이는 단일 화합물(또는 작은 범위)과 근접한 간섭 물질의 분리를 위해 복잡한 매질을 잘라내는 딥 스위치의 기존 운용과 대조됩니다. 이 경우, 화합물 군을 밝혀내기 위해 넓은 분리 영역을 샘플링하였습니다. 그림 2C는 그림 2B의 heart-cut 영역으로 2차 컬럼인 DB-17ht으로 분리하고 FPD Plus로 검출하였습니다. 이 영역에는 alkylated dibenzothiophenes가 분포하고 있습니다. 이 화합물 군, 특히, 4 또는 6 위치(또는 둘 다)의 치환 화합물은 수소화탈황 과정 동안 입체 장애(sterically hindered)되어 더 높은 농도로 남아 있습니다⁴. 따라서, 규제 요건 통과를 위한 처리 후 충분히 낮은 황 함량 보장을 위해서는 이처럼 반응이 느린 화합물 모니터링이 유리합니다. 미국 환경 보호국 (US EPA)은 고속도로 디젤의 총 황 함량은 15ppm이하일 것을 요구합니다².

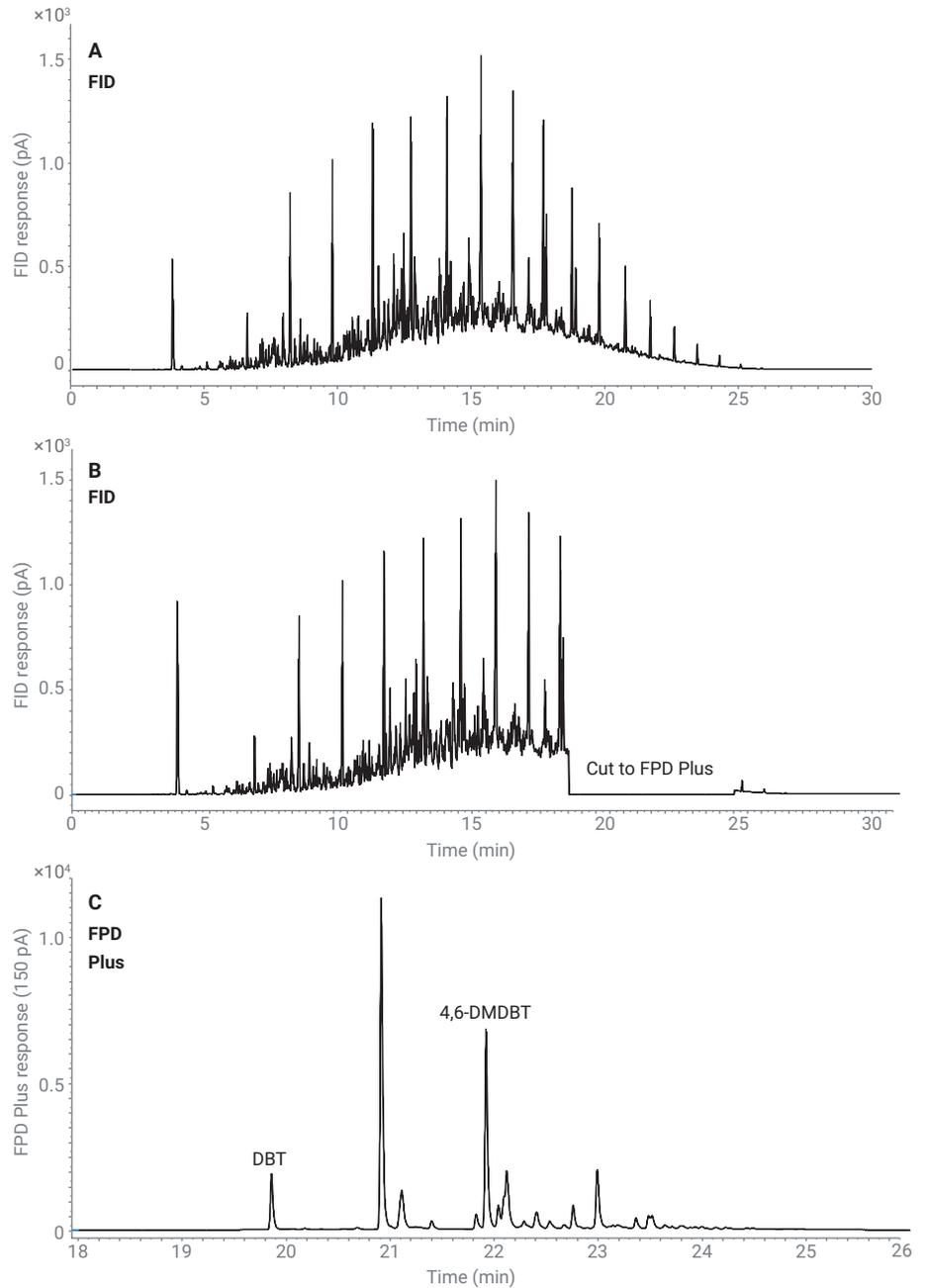


그림 2. A) FID로 검출한 NIST 2724(디젤 연료의 황) 분리. B) FPD Plus로 18~24분 영역을 자른 NIST 2724 분리 C) 2차 컬럼, J&W DB-17ht로 분리하고 FPD Plus로 검출한 (B) 영역

다음 분석 시료는 총 황 함량이 거의 2%에 달하는 NBS 1622c RFO입니다. 벵커유 또는 6번 연료유로 알려진 RFO는 추출한 원유에 따라 황 함량이 매우 높을 수 있습니다. 황 함량에 대한 전 세계적인 규제는 가까운 미래에 중요한 영향을 줄 것입니다. 이러한 연료의 대부분을 사용하는 현재의 해양 사용 규정에는 최대 3.5%의 황 함량을 허용합니다. 2020년에 이 규정은 0.5%(5,000ppm)으로 낮아지며, 황 배출 규제 해역(SECA) 내에서는 0.1%(1,000ppm)로 요구될 것입니다. 초저황중유(ULSFO) 생산은 매우 어려운 일입니다. 그러나, 많은 해양 선박은 황 세정장치(scrubber)의 사용으로 황 배출 제한을 준수하면서 높은 황 함량 연료 오일을 계속 사용할 수 있습니다¹.

그림 3A는 NBS 1622c RFO의 분리이며, DB-1ms UI 컬럼으로 분리하고 FID로 검출하였습니다. 이 시료는 toluene으로 1:40 희석하고 비분할 주입하였습니다. 1차 컬럼 끝에 보조 압력 공급원을 갖춘 디스위치는 백플러시를 수행할 수 있습니다. 백플러시는 32분에 시작되었습니다(C_{36} 근처). 표 2는 백플러시 파라미터입니다. PSD는 백플러시를 위한 매우 우수한 장치입니다. 퍼지 유속은 고정(기본: 3mL/min)되어 있으며 높은 압력으로 실행되는 백플러시는 퍼지 유속을 초과하지 않습니다. 대부분의 백플러시 구현에는 정적 저항체(예: 고정 길이의 캐필러리 튜빙과 연결된 티(tee))를 사용합니다. 이러한 시스템은 고압에서 백플러시하면 매우 높은 퍼지 유속을 보일 수 있습니다 (>500mL/min).

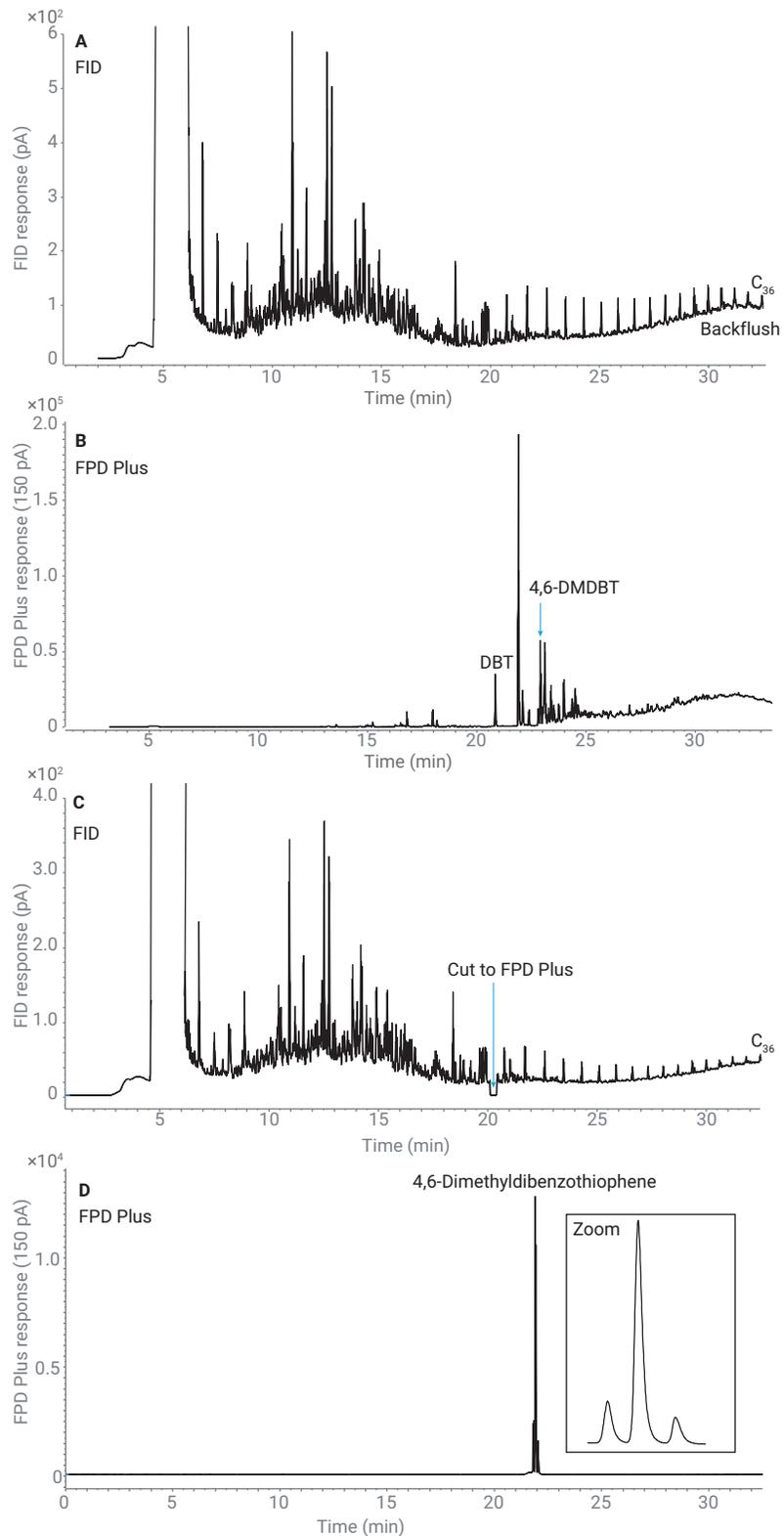


그림 3. A) FID로 검출한 NBS 1622c(RFO의 황) 분리. 무거운 용리 화합물(> C_{36})은 32분에 백플러시하였습니다. B) FPD Plus로 검출한 NBS 1622c 분리 디스위치로 전체 시료를 2차 컬럼에 전달하여 황 포함 화합물 전체를 확인했습니다. C) 20.1~20.4분으로 좁게 heart-cut한 NBS 1622c 분리 D) (C)에서 자른 4,6-DMDBT

그림 3A는 전체 시료가 FID로 전달되는 반면, 그림 3B는 전체 시료가 2차 컬럼을 지나 FPD Plus로 전달되는 구성의 딥 스위치 분리입니다. 이는 딥 스위치 구성의 이례적인 사용이지만, 다양한 검출기를 사용한 미지 시료 연구에 탁월한 유연성을 제공합니다. 이 분석법은 단지 작은 영역이 아닌, 전체 시료의 황 화합물 분포를 보여줍니다. FPD Plus의 quenching이 다소 발생할 수 있지만, 그림 3A는 대부분의 탄화수소가 dibenzothiophenes 용리 전 분리(5~20분)되었음을 보여줍니다. NIST 디젤 시료와 유사하게, 비록 훨씬 높은 농도이지만, 시료에는 상당한 양의 alkylated dibenzothiophenes 이 존재합니다. 그림 3C는 20.1~20.4분 사이의 작은 범위 컷으로 FID로 검출한 NBS 1622c RFO입니다. 이 분석법은 heart-cut 범위와 백플러시 모두를 포함합니다. 그림 3D는 이 heart-cut가 4,6-DMDBT 및 두 종류 미식별 화합물을 포함하고 있음을 보여줍니다.

4,6-DMDBT의 검량선은 toluene 1~100ppm로 준비했습니다. 시료를 1차 컬럼에 주입했고, heart-cut 범위는 20.1~20.4분이었습니다. PMT 포화 방지를 위해 시료를 25:1로 분할했습니다. 검출기는 황종에 대한 제곱 반응을 보이며, 반응의 제곱근을 취해 데이터를 선형화하였습니다. 그림 4는 검량선입니다. 가장 낮은 검량 수준에서 1ppm(분할 25:1), 5.7pg의 황을 컬럼에 주입하였습니다. FPD Plus의 최소 검출 한계(MDL)는 2.5pg S/sec입니다.

NBS 1622c RFO의 탄소 체인 분포 연구를 위해 최종 실험을 수행했습니다. 이 실험에서는 짧은 다공성 컬럼(DB-HT Sim Dis, 5m×530µm, 0.15µm)을 사용하였습니다. Polyethylene 표준물질(Polywax 500)로 탄소 수 분포를 확인했습니다. Polywax 500은 C₂₀ 및 C₇₀ 사이의 polyethylene 체인 분포를 포함합니다. 그림 5는 NBS 1622c RFO 및 Polywax 500 검량 표준물질의 오버레이입니다. RFO의 높은 값은 C₇₀에 가까운 Polywax 분포 마지막에서 차츰 감소하는 것으로 나타납니다. 이는 백플러시 사용의 필요성(및 이점)을 보여줍니다.

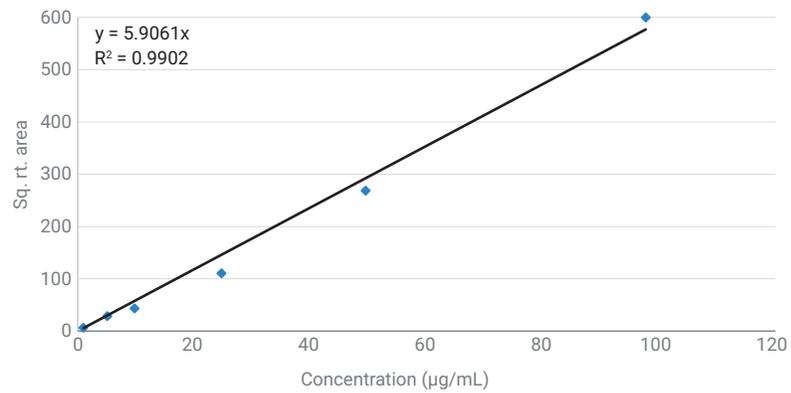


그림 4. 1~100ppm의 4,6-dimethyldibenzothiophene 검량선

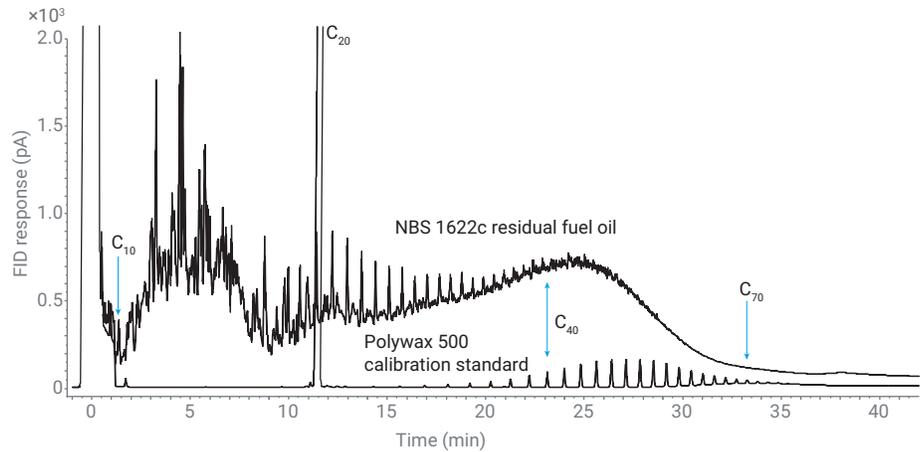


그림 5. Polyethylene 검량 표준물질(Polywax 500)과 오버레이한 NBS 1622c 크로마토그램 NBS RFO시료는 C₁₀과 C₇₀ 사이의 화합물을 포함합니다.

결론

FID와 FPD Plus를 거치는 딥 스위치를 탑재한 8890GC 시스템은 중간 유분 및 중질 원유 탄화수소 시료의 다양한 황 포함 화합물을 분리하고 식별할 수 있습니다. 비극성 J&W HP-1ms 1차 컬럼 및 중간 극성 J&W DB-17ht 2차 컬럼의 사용은 FPD Plus의 동시 용리 및 quenching 가능성을 줄일 수 있습니다. PSD는 고정 퍼지 유속으로 운반 가스 소비를 크게 절감하는 백플러시 기능을 제공합니다. 본 시스템은 최대 C₇₀ 탄소수의 시료를 백플러시할 수 있습니다.

참고 문헌

1. Molloy, N. The IMO's 2020 Global Sulphur Cap – What a 2020 Sulfur Constrained World Means for Shipping Lines, Refineries, and Bunker Suppliers. Retrieved from www.platts.com, **2016**.
2. Highway and Nonroad, Locomotive, and Marine (NRLM) Diesel Fuel Sulfur Standards. Retrieved from United States Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/emission-standards-reference-guide/epa-standards-fuel-sulfur>, **2016**.
3. Firor, R. An Improved Flame Photometric Detector for the Analysis of Dibenzothiophenes in Diesel, Distillates, and Feedstocks Using the Agilent 7890B Series GC. *Agilent Technologies Technical Overview*, publication number 5991-1752EN, **2013**.
4. Ma, X.; Sakanishi, K.; Mochida, I. Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Vacuum Gas Oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35(8), 2487-2494.

www.agilent.com/chem

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2018
2018년 12월 6일, 한국에서 인쇄
5994-0488KO

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