

ハートカット多次元 GC を用いたディーゼル および残渣燃料油中の硫黄含有成分の分析

Agilent 8890 GC システム

著者

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

概要

Agilent 8890 GC、炎光光度検出器 (FPD)、水素炎イオン化検出器 (FID) を用いて、ディーゼルおよび残渣燃料油 (RFO) 中の炭化水素と硫黄含有成分の分布を分析しました。硫黄含有成分 (主にアルキル化ジベンゾチオフェン) の分離を支援するため、Agilent キャピラリー・フロー・テクノロジー Deans スイッチを用いて多次元ハートカット GC を行い、非極性 1 次カラムから中極性 2 次カラムへの領域のサンプリングを行いました。中極性カラムを用いることで、FPD による検出時の成分のクエンチングを抑制できます。FPD Plus による 4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの検量線作成では、1 ~ 100 ppm の 2 桁異なる範囲で直線性が示されました。PSD と呼ばれる EPC (エレクトロニックニューマティクスコントロール) モジュールを用いて、Deans スイッチの流量を制御しました。また、PSD は拡張バックフラッシュ機能も提供します。

はじめに

世界各地の環境規制機関は数十年間にわたり、路上、農業、鉄道、および海上アプリケーション用炭化水素燃料中の許容硫黄含有量を一貫して引き下げてきました。この引き下げは今後も続くことが見込まれます^{1, 2}。経済的な方法で十分な量の低硫黄燃料を生産することが石油・石油化学業界の現在の課題です。接触分解の性能を最適化するため、炭化水素原料中の硫黄含有成分の分布を把握することが重要です。また、精製品で一貫性、最適な性能、コンプライアンスを確保することも重要です。GC/FPD は複雑な炭化水素サンプル中の硫黄のスペシエーションに一般的に使用されるツールです。再設計されたアジレントの蛍光光度検出器 (FPD Plus) では、不活性化トランスファーラインと個別の温度ゾーンによって、活性高沸点化合物をカラムからフレイム発光領域へ確実に移送できます³。

多次元 GC (MDGC) では複数のカラムを直列に接続することで、システムの分離能と選択性を向上させます。Deans スイッチを使用して、対象領域 (ハートカットとも呼ばれます) を 1 次カラムから 2 次カラムへカットします。2 次カラムには異なる固定相があり、分離されていない成分を最初の次元から適切に分離できます。このアプリケーションノートでは、1 次カラムとして非極性の Agilent J&W DB-1ms ウルトライナート (100 % ジメチルポリシロキサン) を使用し、2 次カラムとして中極性の Agilent J&W DB-17ht (50 % フェニルメチルポリシロキサン) を使用しました。

FPD Plus でのクエンチングを抑えるため、中極性の J&W DB-17ht を利用して硫黄含有成分の分離を行います。また、Deans スイッチはバックフラッシュに対応しており、分析終了時に過剰なベイクアウト時間をかけずにシステムから高沸点化合物を除去できます。Deans スイッチとバックフラッシュの Aux 圧力源として PSD を使用しました。

このアプリケーションノートでは、8890 GC、Agilent キャピラリー・フロー・テクノロジー (CFT) Deans スイッチ、FID および FPD Plus を組み合わせて使用しました。中間留分および重質留分、ディーゼル、RFO をそれぞれ用いてシステムの試験を行いました。

実験方法

図 1 に使用した 8890 GCシステムの概略図を示します。作動バルブがオフのときにカラム 1 の流出物が (FID への) リストリクタを通過するように Deans スイッチを構成しました。バルブが作動するとカラム 2 (FPD Plus) への流れに切り替わります。Agilent Deans スイッチカリキュレータを使用して、リストリクタの適切な長さを計算しました。マルチモード注入口 (MMI) を使用し、スプリットモードとスプリットレスモードのいずれでも温度プログラムモードで運用しました。すべての分析で、ヘリウムをキャリアガスとして、定流モードで使用しました。使用したその他の機器パラメータについては、表 1 を参照してください。表 2 に、バックフラッシュ設定を示しています。

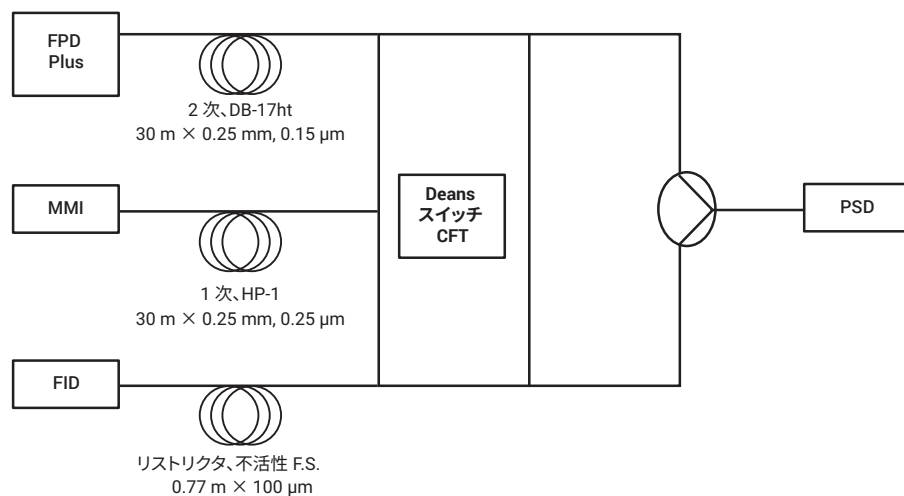


図 1. 8890 GC システムと FID および FPD Plus への Deans スイッチの構成の概略図

疑似蒸留分離を行って、RFO 中の炭素鎖の分布を分析しました。DB-HT Sim Dis カラム (5 m × 530 μm, 0.15 μm) を使用しました。ただし、この実験では Deans スイッチ装置を使用しませんでした。表 3 に、疑似蒸留メソッドで使用したパラメータを示しています。

サンプル

試験した中間留分はディーゼル燃料油中の NIST SRM 2724 硫黄 (425 μg/g) でした。スプリット比 100:1 で 1 μL をそのまま注入しました。重質留分は RFO 中の NBS 1622c-2 % 硫黄でした。トルエンで 1:40 に希釈し、1 μL をスプリットレス注入しました。4,6-ジメチルジベンゾチオフェン (4,6-DMDBT) をトルエンで 1、5、10、25、50、100 ppm に段階希釈しました。これらの注入量はスプリット比 25:1 で 1 μL でした。ポリエチレン標準 (Polywax 500) をトルエンで 0.1 % に希釈し、1 μL をスプリットレス注入しました。表 4 は使用した消耗品を示しています。

表 1. 機器パラメータ

パラメータ	設定値
ガスクロマトグラフ	8890 シリーズ GC
オートサンプラ	Agilent 7693A オートサンプラ (注入量 1 μL)
注入口タイプ	MMI
MMI プログラム	100 °C (0.02 分間)、900 °C/min で 450 °C まで昇温
オープンプログラム	50 °C (1 分間)、10 °C/min で 350 °C まで昇温 (1.5 分間)
カラム 1	DB-1ms UI (30 m × 250 μm, 0.25 μm)、2 mL/min (He)
カラム 2	DB-17ht (30 m × 250 μm, 0.15 μm)、3 mL/min (He)
リストリクタ	0.77 m × 100 μm 不活性フューズドシリカ、3 mL/min (He) (カラム 2 で制御)
Aux 圧力源	PSD
PSD パージフロー	3 mL/min (デフォルト)
FPD+	硫黄フィルタ (394 nm) トランスファーライン: 350 °C エミッションブロック: 150 °C 空気: 60 mL/min 水素: 60 mL/min 窒素: 60 mL/min
Deans スイッチ時間帯	ディーゼル: 18 ~ 24 分 4,6-DMDBT: 20.1 ~ 20.4 分

表 2. バックフラッシュパラメータ

パラメータ	設定値
オープン (ポストラン)	360 °C (5 分)
注入口温度	450 °C
注入口パージフロー	100 mL/min
PSD	70 psi (4.5 mL/min カラム 2/3)
注入口	2 psi (-4.5 mL/min カラム 1)

表 3. 疑似蒸留パラメータ

パラメータ	設定値
カラム	J&W DB-HT Sim Dis (5 m × 530 μm, 0.15 μm)
キャリアフロー	5 mL/min ヘリウム (定流量)
注入口 (MMI)	100 °C (0.02 分間)、900 °C/min で 450 °C まで昇温
オープンプログラム	40 °C (保持時間なし)、10 °C/min で 430 °C まで昇温 (5 分間)
FID	450 °C 空気: 450 mL/min 水素: 40 mL/min 窒素: 30 mL/min

表 4. 使用した消耗品

パラメータ	設定値
シリンジ	5 μL テーパード (ブルーライン) (p/n G4513-80206)
ライナ	ウルトラライナート、スプリット、ウール (p/n 5190-2295)
フェラル	フレキシブルメタルフェラル (p/n G3188-27501)
カラム 1	DB-1ms UI (p/n 122-0132UI)
カラム 2	DB-17ht (p/n 122-1831)
ソフトウェア	Agilent OpenLab 2.3

結果と考察

最初に分析したサンプルはディーゼル燃料油サンプル中の NIST 2724 硫黄でした。総硫黄量の認証値は 0.0425 % (425 ppm) です。図 2A は FID で検出された領域のハートカットを行わない場合のディーゼルの全体分離を示しています。このサンプルは温度プログラム内で完全に溶出し、バックフラッシュは不要でした。図 2B は 18 ~ 24 分で Deans スイッチによるハートカットを行った場合のディーゼルの分離を示しています。これは、複雑なマトリックスから単一化合物 (または短い時間帯) をカットして近隣の干渉を解決する Deans スイッチの従来の運用と対照的です。この場合は、大きい分離領域をサンプリングして化合物群を解明しました。図 2C は 2 次カラム DB-17ht で分離され FPD Plus で検出された図 2B からのハートカット領域を示しています。この領域にはアルキル化ジベンゾチオフェンの分布があります。この化合物群、特に 4 または 6 (または両方) の位置に置換基を持つものは水素化脱硫プロセス中に立体障害が生じ、そのまま高濃度で残ります⁴。このため、処理後の硫黄レベルを十分な低さに保ち規制項目をクリアするには、反応の遅いこれらの化合物のモニタリングが役立ちます。米国環境保護庁 (US EPA) が認める高速道路用ディーゼル燃料の総硫黄量は 15 ppm 以下です²。

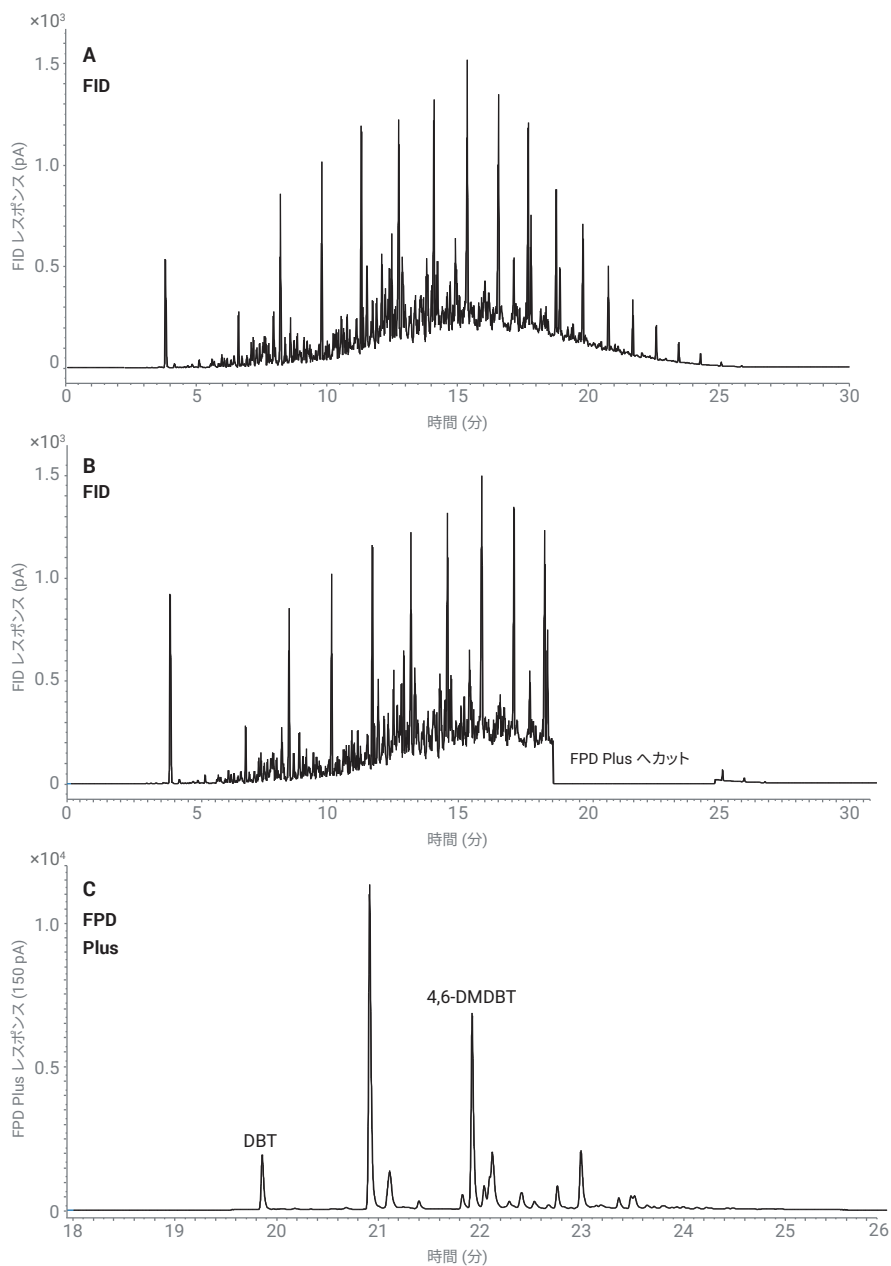


図 2. A) FID で検出された NIST 2724 (ディーゼル燃料中の硫黄) の分離
B) 18 ~ 24 分の領域を FPD Plus ヘカットした NIST 2724 の分離
C) 2 次カラム J&W DB-17ht で分離され FPD Plus で検出された (B) からの領域

次に分析したサンプルは総硫黄量が約 2 % の NBS 1622c RFO でした。これらの RFO はバンカー燃料や第 6 号燃料油とも呼ばれ、由来する原油の供給元によって硫黄含有量が非常に高い場合があります。硫黄含有量に関する世界的な規制はまもなく大きな影響を及ぼします。これらの燃料のほとんどは船舶用として使用されており、現在の制限において認められている最大硫黄含有量は 3.5 % です。2020 年、この制限は 0.5 % (5,000 ppm) に引き下げられ、硫黄排出規制区域 (SECA) 内では 0.1 % (1,000 ppm) 以下が要求されます。これらの超低硫黄燃料油 (ULSFO) の生産が重要です。しかし、多くの外航船は硫黄スクラバを使用することにより、硫黄排出限度内を維持しつつ高硫黄燃料油を引き続き使用できます¹。

図 3A は DB-1ms UI カラムで分離され FID で検出された NBS 1622c RFO の分離を示しています。サンプルをトルエンで 1:40 に希釈し、スプリットレス注入しました。1 次カラムの出口の後に Aux 圧力源を持つ Deans スイッチの性質により、バックフラッシュを利用することができます。バックフラッシュは 32 分 (C₃₆ 付近) に開始しました。表 2 に、バックフラッシュのパラメータを示しています。PSD はバックフラッシュの実行に適した検出器です。パーズフローが一定 (デフォルトでは 3 mL/min) であるため、バックフラッシュが高圧で実行され、パーズフローが過剰になりません。ほとんどのバックフラッシュ実装では静的リストリクタ (ティと固定長のキャピラリーチューブなど) を使用します。これらのシステムでは高圧でのバックフラッシュ時にパーズフローが非常に高くなる (>500 mL/min) 場合があります。

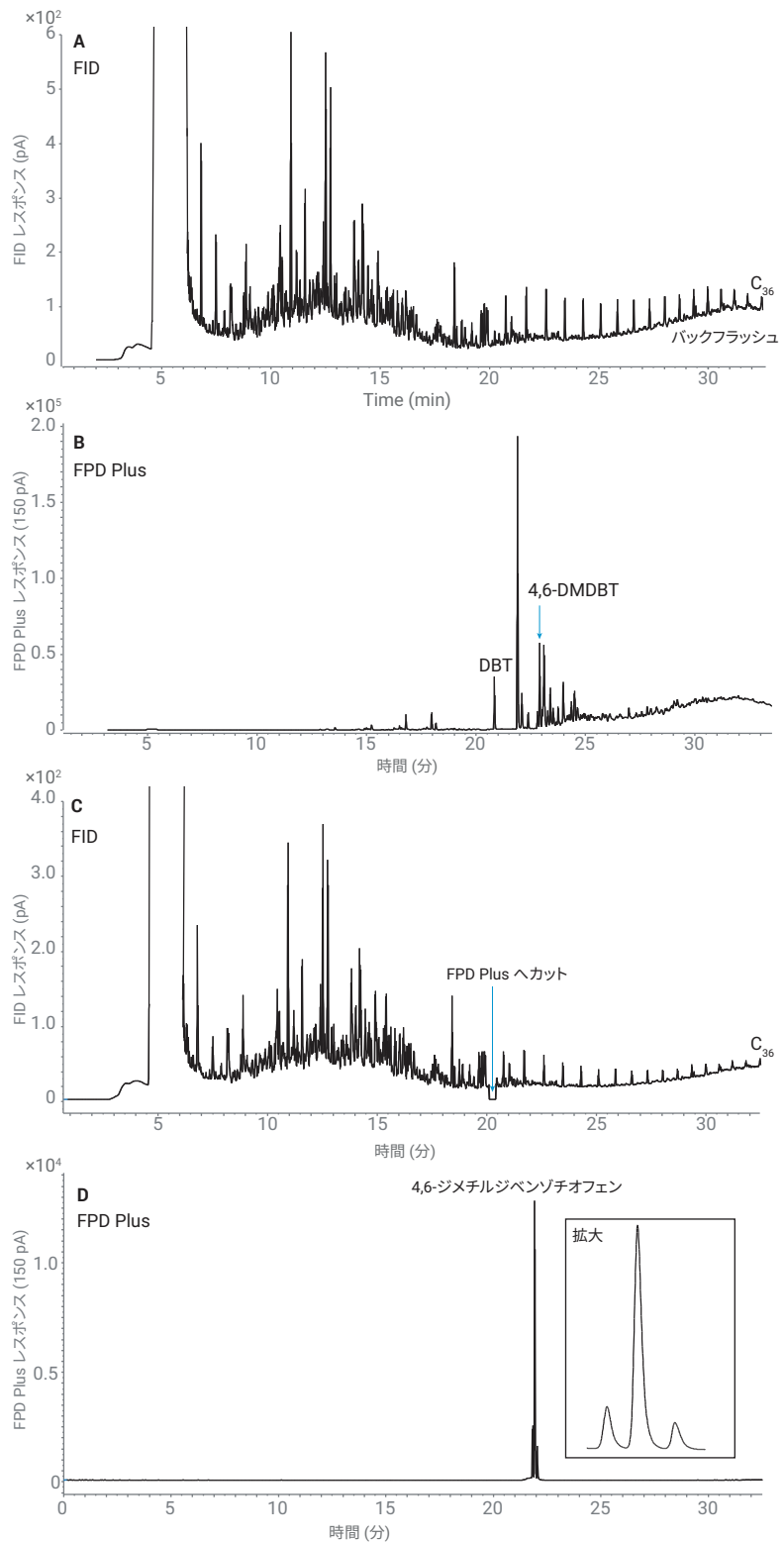


図 3. A) FID で検出された NBS 1622c (RFO 中の硫黄) の分離。溶出する重合化合物 (>C₃₆) を 32 分にバックフラッシュ。B) FPD Plus で検出された NBS 1622c の分離。Deans スイッチでサンプル全量を 2 次カラムへ送り、硫黄含有成分全体を表示。C) 20.1 ~ 20.4 分の狭いハートカットによる NBS 1622c の分離。D) 4,6-DMDBT の (C) からのカット

図 3A ではサンプル全量を FID に送ったのに対し、図 3B ではサンプル全量を 2 次カラムから FPD Plus へ送るように構成した Deans スイッチの分離を示しています。これは Deans スイッチの通常の使用法ではありませんが、さまざまな検出器を用いた未知サンプルの調査において高い柔軟性を実現できます。このメソッドでは、小さい領域だけではなくサンプル全体の硫黄化合物の分布が得られます。FPD Plus のクエンチングがある程度発生する可能性があります。図 3A に示されているように、ジベンゾチオフェンの溶出が始まる前に炭化水素の大半が分離されます (5 ~ 20 分)。NIST ディーゼルサンプルと同様、サンプル中に大量のアルキル化ジベンゾチオフェンが存在しますが、濃度はかなり高くなっています。図 3C は FID で検出され 20.1 ~ 20.4 分の短い時間帯でカットされた NBS 1622c RFO を示しています。このメソッドではハートカットとバックフラッシュを両方用いています。図 3D はこのハートカットに 4,6-DMDBT のほかに 2 つの未同定化合物が含まれていることを示しています。

トルエンで 1 ~ 100 ppm に希釈した 4,6-DMDBT の検量線を作成しました。1 次カラムにサンプルを注入し、ハートカット時間帯を 20.1 ~ 20.4 分にしました。PMT の飽和を防ぐため、サンプルを 25:1 で分配しました。検出器では硫黄化合物の応答の二乗が示されるため、応答の平方根を計算してデータを線形化します。図 4 はこの検量線を示しています。最も低い 1 ppm (スプリット 25:1) のキャリブレーションレベルでは、硫黄 5.7 pg がカラムに注入されています。FPD Plus の最小検出下限 (MDL) は 2.5 pg S/sec です。

最後に、NBS 1622c RFO 中の炭素鎖の分布を調査するための実験を行いました。この実験では、短いメガポアカラム (DB-HT Sim Dis、5 m × 530 μm、0.15 μm) を使用しました。ポリエチレン標準 (Polywax 500) を使用して炭素数の分布を確認しました。Polywax 500 には C₂₀ ~ C₇₀ のポリエチレン鎖の分布が含まれています。図 5 は NBS 1622c RFO と Polywax 500 標準溶液の重ね表示です。Polywax の分布の最後の C₇₀ 付近で RFO の上限が次第に減少しています。これによってバックフラッシュを使用する必要性 (と利点) がわかります。

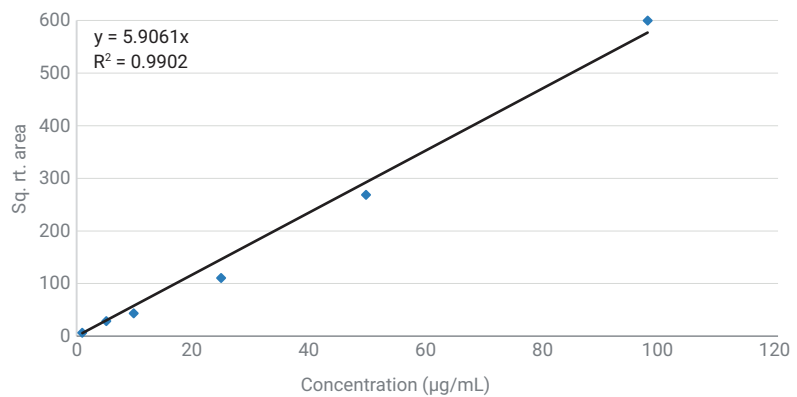


図 4. 1 ~ 100 ppm の 4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの検量線

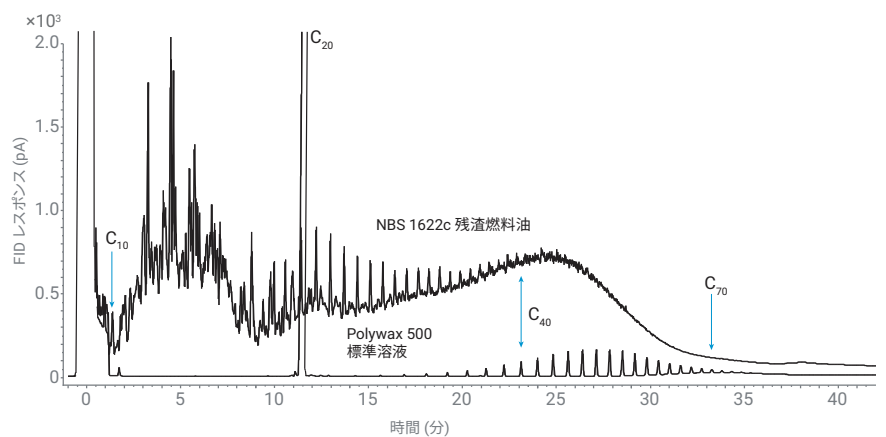


図 5. NBS 1622c とポリエチレン標準溶液 (Polywax 500) のクロマトグラムの重ね表示
NBS RFO サンプルには C₁₀ ~ C₇₀ ポリエチレン鎖が含まれる

結論

8890 GC システムと FID および FPD Plus への Deans スイッチを使用して、中間留分および重質留分炭化水素サンプル中のさまざまな硫黄含有成分を分離し、同定することができました。非極性の J&W HP-1ms の 1 次カラムと中極性の J&W DB-17ht の 2 次カラムを用いることで、FPD Plus における共溶出とクエンチングの可能性を抑制できます。PSD にはバックフラッシュ機能があり、パージフローが一定であるためキャリアガス消費量を大幅に減らすことができます。また、このシステムで C₇₀ までの炭素数のサンプルのバックフラッシュができることが示されました。

参考文献

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.

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。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。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2018
Printed in Japan, December 6, 2018
5994-0488JAJP