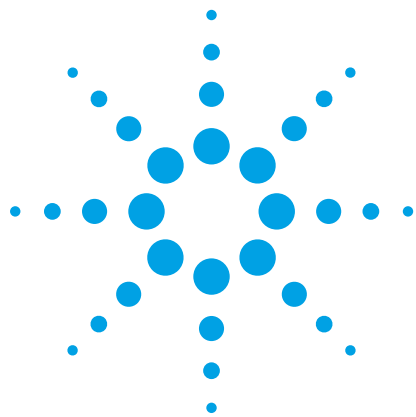




石油ガスおよび天然ガスに含まれる硫黄化合物の分析

アプリケーションノート

エネルギー・化学

著者

Yamin Wang
Research Institute of Petroleum
Processing
SINOPEC Corp.,
Beijing, P. R. China

Yun Zou and Hua Wu
Agilent Technologies, Inc.

概要

Agilent J&W DB-Sulfur SCD カラムをさまざまな硫黄気体標準の分析によって評価しました。また、石油ガスおよび天然ガスサンプルに含まれる硫黄化合物の分析も、DB-Sulfur SCD カラムを使用した Agilent イナートフローパス GC/SCD により、ASTM D5504 に従って行いました。低ブリードで卓越した不活性度を備えたこのカラムは、このような反応性の高い硫黄化合物に対して優れた分離能とピーク形状を提供しました。この分析の優れた結果から、DB-Sulfur SCD カラムで構成したイナートフローパス GC/SCD が、硫黄化合物の分析に適していることが確認されました。

はじめに

石油ガスおよび天然ガスは、世界のエネルギーニーズに対応する資源として定着しています。これらの製品中の硫黄化合物を監視することは、高価な触媒を保護し、製品品質を確保するだけでなく、環境と人の健康を守るためにも重要です。気体硫黄化合物の分析は、これらの化合物が極性を持ち、反応性が高く、幅広い濃度で存在することから困難です。化学発光硫黄検出器 (SCD) は、硫黄化合物に対して直線的な等モルレスポンスを示し、炭化水素の干渉も受けにくいことから、硫黄化合物の分析に適した検出器といえます。たとえば、ASTM メソッド D5504 [1] では SCD を気体燃料および天然ガス中の硫黄化合物の検出に使用していますが、SCD では、SCD セラミックの汚染や感度の低下を回避するために低ブリードの GC カラムを使用する必要があります。また、揮発性硫黄化合物は反応性が高いことに加えて、吸収性、吸着性、金属触媒特性も有しています。そのため、硫黄化合物の分析で信頼性の高い結果を得るためには、サンプル経路、特に GC カラムに不活性のものを使用することが求められます。



Agilent Technologies

低ブリードで卓越した不活性度を備えた Agilent J&W DB-Sulfur SCD GC カラムは、硫黄化合物分析専用に開発され、GC/SCD に最適化されたカラムです。このアプリケーションノートでは、Agilent イナートフローパス GC/SCD を使用して石油ガスおよび天然ガス中の硫黄化合物を分析する際の DB-Sulfur SCD カラムの性能について説明します。

機器とメソッド

デュアルプラズマバーナーを搭載した Agilent 355 SCD で構成した 2 セットの Agilent 7890A GC で実験を行いました。スプリット/スプリットレス注入口およびボラタイルインレット (VI) を GC/SCD に取り付けました。サンプル導入は、イナート Agilent UltiMetal チューブでスプリット/スプリットレス注入口または VI に直接接続された 6 ポートガスサンプルバルブで構成しました。補助 EPC によって制御する使用時ガスブレンドシステムを少量サンプルの前処理に使用しました。

表 1 に、この実験で使用した硫黄化合物のリストを示します。硫黄気体標準は Beijing AP BAIF Gases Industry Company から購入しました。すべての硫黄気体標準は窒素中でブレンドし、濃度は使用時ガスブレンドシステムで変更しました。

GC 条件 1

カラム:	Agilent J&W DB-Sulfur SCD、 70 m × 0.53 mm、4.3 μm (p/n G3903-63003)
チューブ:	不活性化フューズドシリカ、 1 m × 0.18 mm (p/n 160-2615-1)
ユニオン:	不活性化 Ultimate ユニオン (p/n G3182-61581)
キャリア:	ヘリウム、定圧モード、8.6 psi
注入口:	不活性フローパススプリット/スプリットレス注入 口、240 °C、 スプリット比 10 :1
ライナ:	ウルトライナートライナ (p/n 5190-2295)
オープン:	35 °C で 2 分間、10 °C/min で 35~80 °C、 80 °C で 6 分間、15 °C/min で 80~220 °C、 220 °C で 10 分間
サンプルループ:	1 mL
検出器:	Agilent 355 SCD
SCD 条件	
バーナー温度:	800 °C
バーナーの真空:	350 Torr
反応セルの真空:	5 Torr
H ₂ :	40 mL/min
空気:	60 mL/min

GC 条件 2

カラム:	Agilent J&W DB-Sulfur SCD、70 m × 0.53 mm、 4.3 μm (p/n G3903-63003)
キャリア:	ヘリウム、定圧モード、8.6 psi
注入口:	ボラタイルインレット、200 °C、 スプリット比 4:1

条件 1 に従ったオープン、サンプルループ、および SCD 条件

表 1. 硫黄気体標準

No.	化合物	CAS No.	分子式
1	硫化水素 (H ₂ S)	7783-06-4	H ₂ S
2	二酸化硫黄 (SO ₂)	7446-9-5	SO ₂
3	硫化カルボニル (COS)	463-58-1	COS
4	メタンチオール (MeSH)	74-93-1	CH ₃ SH
5	エタンチオール (EtSH)	75-08-1	C ₂ H ₅ SH
6	ジメチルスルフィド (DMS)	75-18-3	(CH ₃) ₂ S
7	二硫化炭素 (CS ₂)	75-15-0	CS ₂
8	2-プロパンチオール (i-PrSH)	75-33-2	C ₃ H ₈ S
9	2-メチル-2-プロパンチオール (t-BuSH)	75-66-1	C ₄ H ₁₀ S
10	1-プロパンチオール (n-PrSH)	107-03-9	C ₃ H ₈ S
11	エチルメチルスルフィド (MES)	624-89-5	C ₂ H ₅ SCH ₃
12	1-メチル-1-プロパンチオール (s-BuSH)	513-53-1	C ₄ H ₁₀ S
13	チオフェン (TP)	110-02-1	C ₄ H ₄ S
14	2-メチル-1-プロパンチオール (i-BuSH)	513-44-0	C ₄ H ₁₀ S
15	ジエチルスルフィド (DES)	352-93-2	(C ₂ H ₅) ₂ S
16	1-ブタンチオール (n-BuSH)	109-79-5	C ₄ H ₁₀ S
17	ジメチルジスルフィド (DMDS)	624-92-0	(CH ₃) ₂ S ₂
18	テトラヒドロチオフェン (THT)	110-01-0	C ₄ H ₈ S
19	エチルメチルジスルフィド (MEDS)	20333-39-5	C ₃ H ₈ S ₂
20	ジプロピルスルフィド (DPS)	111-47-7	C ₆ H ₁₄ S
21	ジエチルジスルフィド (DEDS)	110-81-6	(C ₂ H ₅) ₂ S ₂
22	ジメチルトリスルフィド (DMTS)	3658-80-8	C ₂ H ₆ S ₃

結果と考察

GC 条件 1

COS および SO_2 の分離能を上げるために、1 m の不活性化フューズドシリカチューブをリストリクタとして使用し、70 m $\times$ 0.53 mm、4.3 μm DB-Sulfur SCD GC カラムに接続しました。さまざまなアプリケーションに適用可能な異なる硫黄気体標準をテストし、35 $^{\circ}\text{C}$ で分析を開始しました。30 $^{\circ}\text{C}$ または周囲温度未満での一般的な初期温度と比較したところ、GC システムはより安定し、クライオ冷却は不要でした。また、このシステムはさまざまなラボ条件に適していました。

図 1 に示すように、このカラムはほとんどの 1# および 2# 硫黄気体標準で十分な分離を提供しました。特に、硫化水素と硫化カルボニルでは、周囲温度で優れた分離能と保持力が得られました。1# および 2# 標準のクロマトグラムの重ね表示からわかるように、硫化水素および二酸化硫黄は通常の 60 m $\times$ 0.53 mm、4 μm 無極性カラムでは一般に共溶出しますが、1 m 不活性化フューズドシリカチューブを使用した 70 m DB-Sulfur SCD カラムでは部分的に分離できます。これは、1# および 2# 硫黄気体標準を混合し、一般的な硫黄化合物をいくつか添加することで生成した硫黄気体混合物の分析によって確認できます。

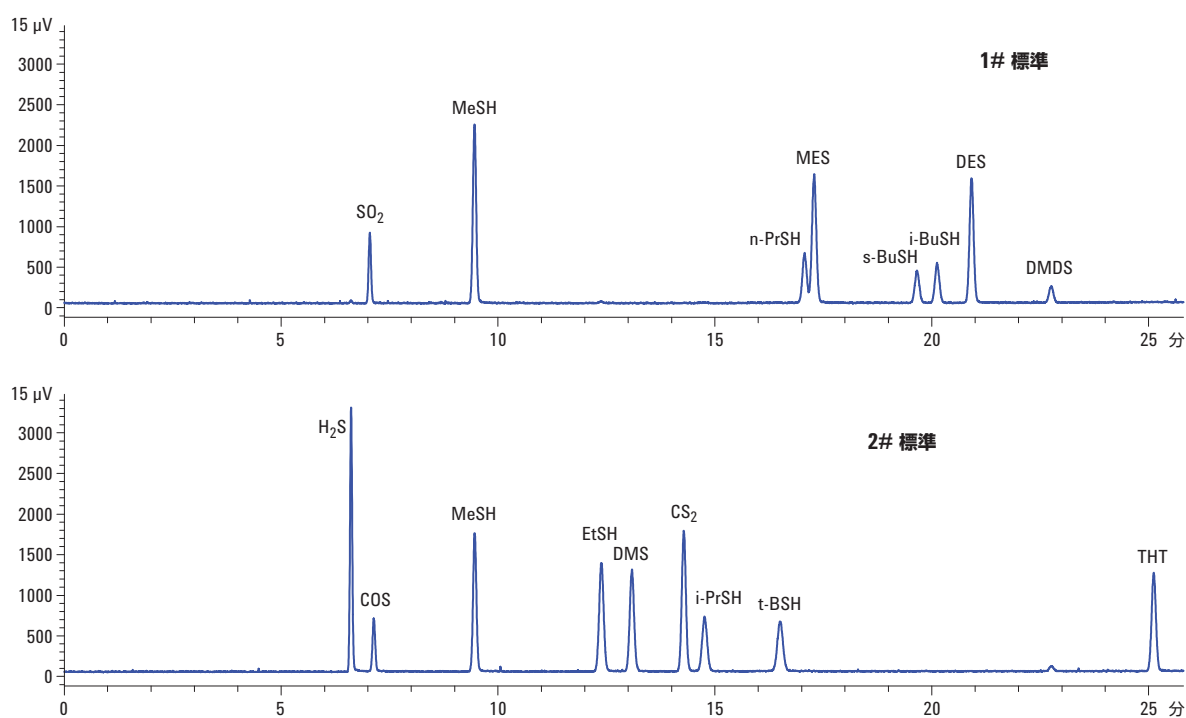


図 1. Agilent GC/SCD システムと Agilent J&W DB-Sulfur SCD カラムを用いて分析した硫黄気体標準のクロマトグラムの重ね表示

図 2 に 22 種類の硫黄化合物のクロマトグラムを示します。ほとんどのピークは優れたピーク形状を持ち、DB-Sulfur SCD カラムにより十分に分離されました。硫化水素と二酸化硫黄の分離能は約 0.8 でした。1-メチル-1-プロパンチオール、チオフェン、および 2-メチル-1-プロパンチオールは、通常は分離が困難です。これは、一般に使用される無極性 (ジメチルポリシロキサン) 固定相 GC カラムでは共溶出することが多いからです。図 2 は、DB-Sulfur SCD カラムの使用によりこれらの 3 種類の化合物の分離が向上したことを示しています。

初期オープン温度を下げ、不活性化フューズドシリカチューブを備えた長い GC カラムを使用することで、分離能を上げることができます。硫黄化合物の完全燃焼により、比較的低い流量を選択すると感度を上げることができます。ただし、その場合には分析時間が長くなります。

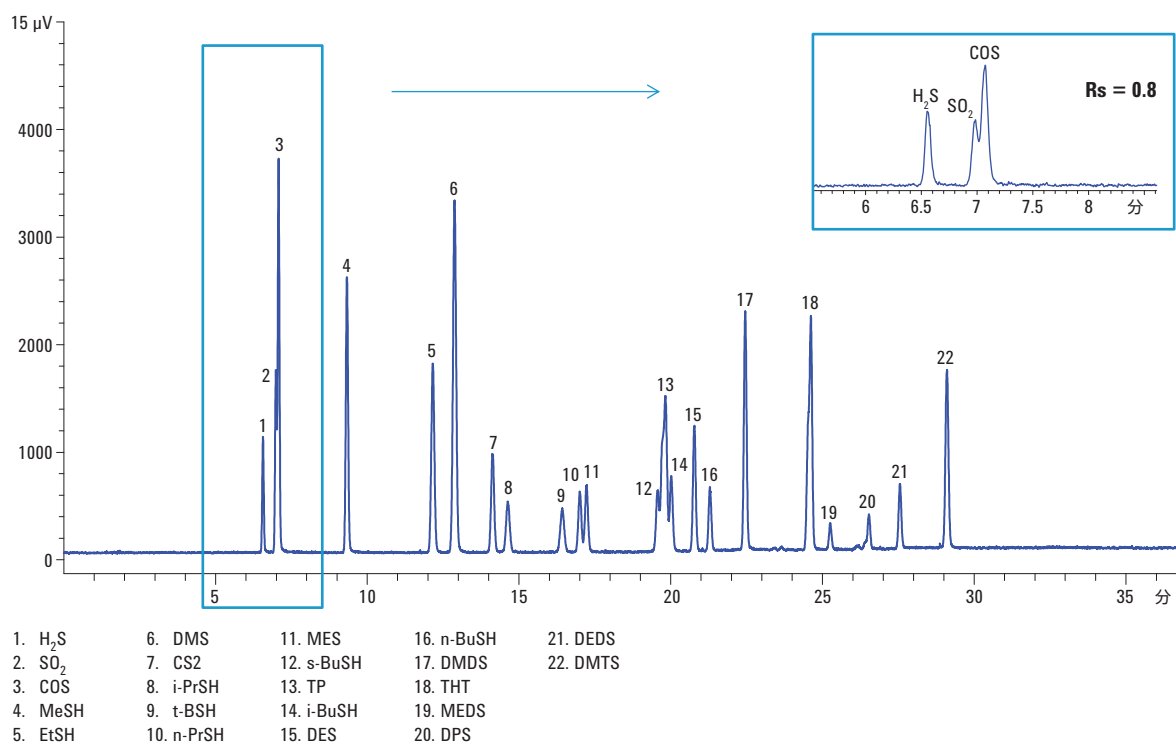


図 2. Agilent GC/SCD システムと Agilent J&W DB-Sulfur SCD カラムを用いて分析した硫黄気体混合物のクロマトグラム

図 3 に、2# 硫黄気体標準と、大量の軽質炭化水素が含まれる 1# サンプル (脱硫後の LPG サンプル) のクロマトグラムを示します。良好な分離能と再現性は、この分析で炭化水素の干渉が発生しなかったことも示します。

検出器の等モルレスポンスとは、モルベースで等量の分析対象物に対して等量のレスポンスが得られることを指します。Agilent 355 SCD の等モル性により 1# サンプル (脱硫後の LPG サンプル) が検出され、サンプル中のすべての硫黄成分 (既知成分および不

明成分) の硫黄含有量を合計することでサンプル中の全硫黄の質量濃度が算出されました。1# サンプルの硫黄の総量は 62 ppm でした。1# サンプル中の各硫黄化合物は、リテンションタイムをもとに同定することができます。外部標準化により、主要な各硫黄化合物の値を算出しました。硫化水素は 20.46 ppm、COS は 17.22 ppm、MeSH および CS₂ はそれぞれ 0.75 ppm および 10.41 ppm でした。

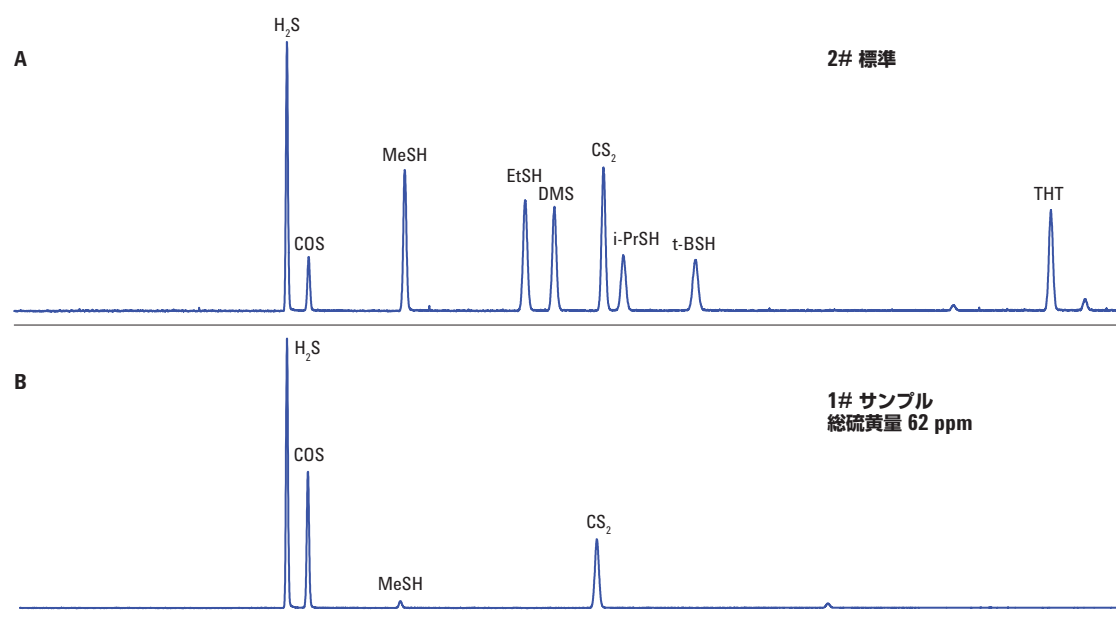


図 3. 硫黄気体標準 (A) および 1# サンプル (脱硫後の LPG サンプル) (B) のクロマトグラム

GC 条件 2

これまでの文献のいくつかで、SCD が等モル/硫黄に固有の検出を ppb レベルで行う方法を説明しました [2、3、4]。DB-Sulfur SCD カラムは硫黄化合物分析専用開発され、SCD に最適化されたカラムです。脱流前後の天然ガス中の総硫黄量を測定するために、このカラムをボラティルインレット注入口と SCD 検出器を使用して構成しました。

図 4 に示すように、一部の主要硫黄化合物、特に H_2S の濃度は、脱硫前後で大きく異なりました。主要硫黄化合物には広い直線範囲 (10 ppb~10 ppm) が必要でした。この実験でテストした硫黄の R^2 相関係数は 0.997 よりも優れていました。図 5 に 3# 標準のクロマトグラムを、図 6 に各主要硫黄化合物の 15 ppb におけるクロマトグラムを示します。 H_2S 、COS、および DMS の S/N 比は、それぞれ 4.8、11.2、9.3 でした。

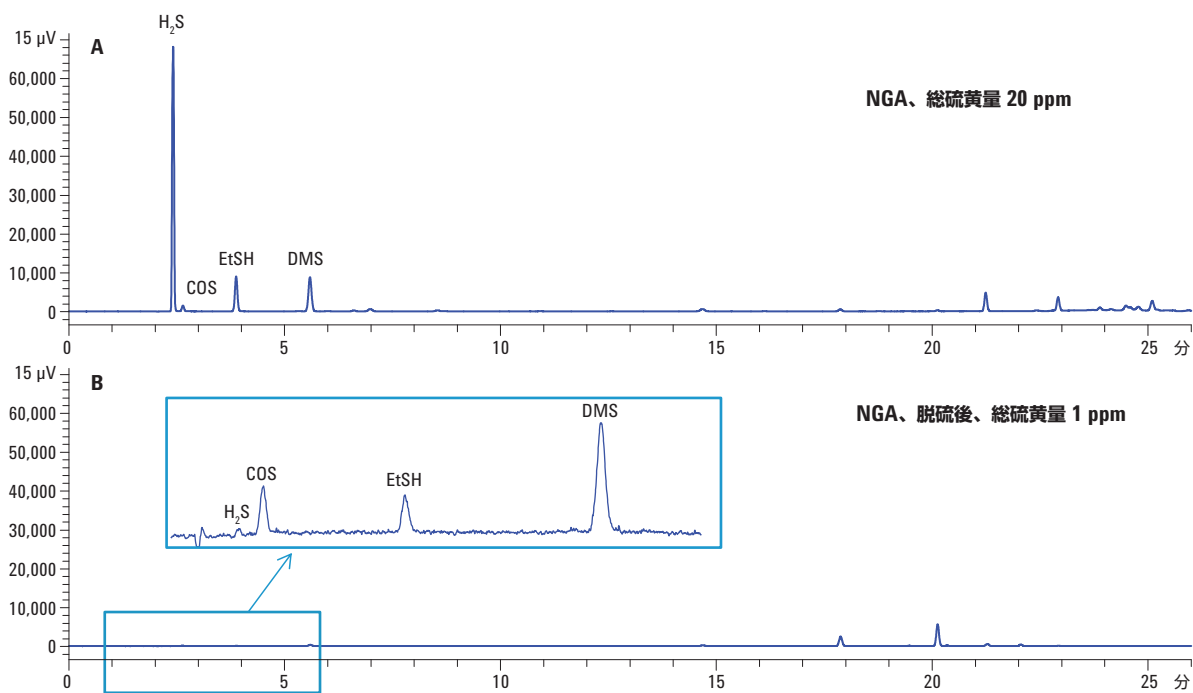


図 4. 実際のサンプル (天然ガス (A) および脱硫後の天然ガス (B)) のクロマトグラム

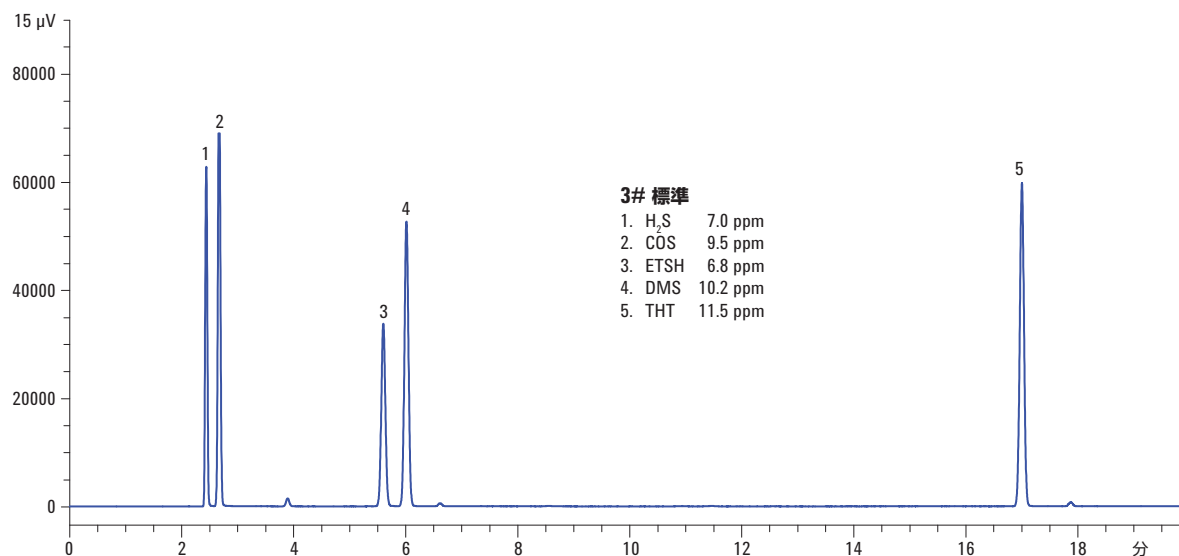


図 5. 3# 標準のクロマトグラム

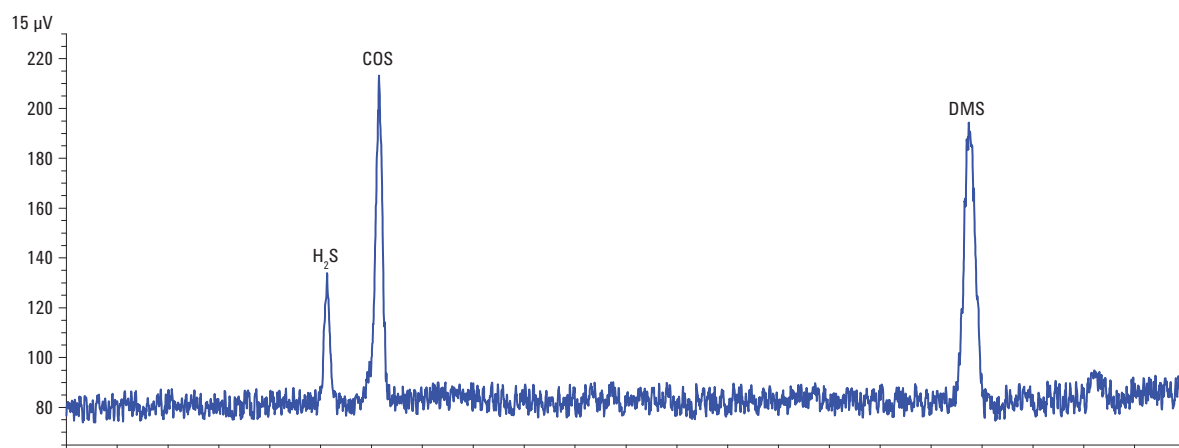


図 6. 15 ppb における主要硫黄化合物のクロマトグラム

適合性を確認するために、キャリブレーションガスを複数回分析しました。表 2 に示すように、2.25 % 未満の RSD% で主要硫黄化合物について優れた再現性が得られました。

表 2. 主要硫黄化合物の再現性

分析	H ₂ S (ppm)	COS (ppm)	DMS (ppm)
1	8.33	10.15	11.18
2	8.36	10.42	11.27
3	8.62	10.00	10.76
4	8.74	10.18	11.18
5	8.63	10.09	10.94
6	8.30	10.14	10.95
平均	8.50	10.16	10.95
RSD%	2.24	1.38	1.74

天然ガスのクロマトグラム中のすべてのピーク面積を合計して総硫黄量を算出し、COS のレスポンス係数を用いて定量しました。表 3 に、天然ガスサンプルの結果を示します。分析では炭化水素の干渉は見られませんでした。

表 3. 天然ガス中の個別の主要硫黄化合物と総硫黄量

硫黄化合物	脱硫前の平均含有量 (ppm)	脱硫後の平均含有量 (ppm)
H ₂ S	8.98	0.01
COS	0.21	0.04
EtSH	5.07	0.10
DMS	0.02	0.00
総硫黄量	20.21	1.37

結論

さまざまな硫黄気体標準と一般的な GC/SCD 構成を使用して Agilent J&W DB-Sulfur SCD カラムを評価しました。この結果から、このカラムが低いブリードと不活性性能の向上により、極性を持ち、反応性の高い硫黄化合物について良好な分離能と対称のピーク形状を提供することがわかりました。特に、70 m DB-Sulfur SCD カラムと 1 m 不活性化フューズドシリカチューブを使用したところ、硫化水素および二酸化硫黄の分離能は約 0.8 でした。硫化水素と硫化カルボニルについては、極低温冷却を行わずに、周囲温度でベースライン分離ができました。DB-Sulfur SCD カラムをボラタイルインレットおよび SCD とともに使用したところ、主要硫黄化合物について優れた直線性、再現性、および応答が得られました。つまり、Agilent イナートフローパス、DB-Sulfur SCD カラム、および Agilent 355 化学発光硫黄検出器は、燃料ガスおよび天然ガス中の硫黄化合物の分析で優れた性能を発揮します。

参考文献

1. ASTM. *ASTM D5504-12: Standard test method for determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and chemiluminescence*. ASTM, Philadelphia, PA, USA (2012).
2. Wenmin Liu, Mario Morales. *Detection of Sulfur Compounds in Natural Gas According to ASTM D5504 with Agilent's Dual Plasma Sulfur Chemiluminescence Detector (G6603A) on the 7890A Gas Chromatograph*. Application note, Agilent Technologies, Inc. Publication number 5988-9234EN (2008).
3. Anon. *Agilent 355 Sulfur Chemiluminescence Detector (355 SCD): Odorants and Other Sulfur Compounds in Liquefied Petroleum and Natural Gases*. Technical overview, Agilent Technologies, Inc. Publication number 5989-6788EN (2007).
4. Anon. *Application D5504, Trace Sulfur Gas Analyzer, determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels*. Technical overview, Agilent Technologies, Inc. Publication number 5988-7674EN (2002).

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。

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. 2014
Published in Japan
May 23, 2014
5991-4643JAJP



Agilent Technologies